



MÉMOIRES
DE PHYSIQUE
ET DE CHIMIE,
DE LA SOCIÉTÉ D'ARCUEIL.

6 2

IMPRIMERIE DE H. L. PERRONNEAU.

MÉMOIRES
DE PHYSIQUE
ET DE CHIMIE,
DE LA SOCIÉTÉ D'ARCUEIL.

TOME SECOND.



PARIS,

Mad. Ve. BERNARD, quai des Augustins.

M. DCCC. IX.



La Société est composée de MM.

LAPLACE.
C.-L. BERTHOLLET.
BIOT.
GAY-LUSSAC.
HUMBOLDT.
THENARD.
DECANDOLLE.
COLLET-DESCOSTILS.
A.-B. BERTHOLLET.
MALUS.

Arcueil, 7 juin 1809.

Faute à corriger.

Pag. 323, lig. 15, ne connoît; *lisez* ne contenoit.

MÉMOIRES
DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE,
DE LA SOCIÉTÉ D'ARCUEIL.

De l'action des acides végétaux sur l'alcool, sans l'intermède et avec l'intermède des acides minéraux.

PAR M. THENARD.

Lu à l'Institut le 23 novembre 1807.

SCHÉELE est le seul chimiste qui, jusqu'à présent, se soit occupé de la question qui fait l'objet de ce Mémoire. D'abord il s'est convaincu que les acides acétique, benzoïque, tartareux, citrique et succinique, ne formoient point d'éther avec l'alcool pur. Ensuite, voulant savoir si ces acides étoient susceptibles d'en former avec l'alcool et un acide minéral, tel que l'acide

sulfurique, nitrique et muriatique, il a fait pour cela diverses expériences, d'où il a conclu (1).

1°. Que l'acide acétique et l'alcool produisoient avec l'un des trois acides minéraux précédens, un éther qu'on décomposoit facilement par la potasse, et qui contenoit de l'acide acétique.

2°. Que l'acide benzoïque et l'alcool formoient avec l'acide muriatique une sorte d'huile plus pesante que l'eau, qu'on pouvoit décomposer par la potasse, comme l'éther acétique, et dont l'un des principes constituans étoit l'acide benzoïque.

3°. Enfin qu'on n'obtenoit aucun produit particulier, en traitant une dissolution alcoolique d'acide tartareux ou citrique ou succinique, soit par l'acide sulfurique, soit par l'acide nitrique, soit par l'acide muriatique.

Ainsi Schéele a su que l'éther acétique et *l'huile benzoïque* contenoient, l'un de l'acide acétique, et l'autre de l'acide benzoïque; mais il n'a point connu les autres principes qui en faisoient partie, ni à plus forte raison le rôle que jouoient l'alcool et les acides minéraux dans la formation de ces deux sortes de composés.

(1) Voy. les Mémoires de Schéele.

Par cela seul on peut croire que, s'il avoit tiré de ses expériences quelques conséquences relatives à la formation de ces composés, il auroit admis dans l'éther acétique et dans *l'huile benzoïque* un acide végétal, et en outre, savoir; l'acide minéral qu'il employoit et de l'alcool; ou bien seulement un nouveau corps provenant de l'alcool décomposé par cet acide minéral; ou bien ce nouveau corps et cet acide minéral lui-même.

Cette triple hypothèse montre assez combien les expériences qui y ont donné lieu sont incomplètes : il étoit donc nécessaire de les reprendre; et c'est ce que j'ai fait avec d'autant plus de soin, qu'elles se lient immédiatement avec celles que j'ai entreprises sur les éthers, et que les résultats auxquels elles m'ont conduit sont très-singuliers, et peuvent même devenir importans.

Mon travail se divise en deux parties, comme celui de Schéele, c'est-à-dire, que j'examine successivement l'action des acides végétaux purs et des acides végétaux mêlés avec les acides minéraux, sur l'alcool bien rectifié.

Presque tous les acides végétaux se dissolvent dans l'alcool, et s'en séparent par la distillation, sans qu'il en résulte aucuns produits particuliers, quel que soit d'ailleurs le nombre de fois qu'on

distille la même portion d'alcool avec la même portion d'acide ; tels sont les acides tartareux, citrique, malique, benzoïque, oxalique et gallique : et je ne doute pas, quoique je n'aie point fait l'expérience, que les acides subérique, succinique, muqueux, pyro-tartareux, morique et honigstique, ne soient dans ce cas. Mais il n'en est pas de même de l'acide acétique : sa réaction sur l'alcool est telle qu'au moyen de plusieurs distillations, les deux corps disparoissent et forment un véritable éther ; d'où je conclus que cet acide est probablement le seul, de tous les acides végétaux connus aujourd'hui, qui puisse nous offrir ce phénomène ou quelque phénomène analogue.

Mais lorsqu'au lieu de mettre les acides végétaux en contact avec l'alcool, on les met en même tems en contact avec ce corps et l'un des acides minéraux forts et concentrés, on peut alors produire avec tous de nouvelles combinaisons très-remarquables par leur nature : c'est ce que vont prouver les expériences qui suivent.

Ire. Expérience.

J'ai pris 30 grammes d'acide benzoïque, que j'ai dissous dans 60 grammes d'alcool ; j'ai intro-

duit la dissolution dans une cornue tubulée, et j'y ai ajouté 15 grammes d'acide muriatique concentré; ensuite, ayant adapté un ballon tubulé au col de la cornue, et un tube recourbé à la tubulure du ballon, j'ai procédé à la distillation, et je l'ai cessée quand elle fut aux deux tiers faite.

Dans tout le cours de l'opération, il ne s'est dégagé que de l'air atmosphérique, et à peine des traces d'éther muriatique. Les premières portions du produit distillé n'étoient que de l'alcool; mais les dernières contenoient une matière particulière qu'on pouvoit en séparer par l'eau : il y avoit beaucoup de cette matière au fond de la cornue; elle s'y étoit déposée par le refroidissement; et comme elle étoit surnagée par un mélange d'alcool, d'eau, d'acide muriatique et d'acide benzoïque, je la purifiai par la décantation et par des lavages à l'eau chaude, dans laquelle elle ne se dissout que fort peu. Ainsi purifiée, elle étoit jaunâtre, un peu plus pesante que l'eau, piquante, fusible à la température de 25 à 30°, volatile à près de 80°, acide, oléagineuse, presque insoluble dans l'eau froide, moins insoluble dans l'eau bouillante d'où elle se précipitoit par le refroidissement, et très-soluble dans l'alcool d'où on pouvoit la précipiter par l'eau. Elle contenoit évidemment de

l'acide benzoïque; c'étoit cet acide qui lui donnoit la propriété de rougir la teinture de tournesol. Ramenée à l'état neutre par une dissolution alcaline, elle étoit blanche, toujours piquante, toujours odorante; elle jouissoit toujours de la plupart des propriétés précédentes; et de plus, elle étoit parfaitement liquide à la température ordinaire : enfin, lorsqu'on l'agitoit pendant longtems avec une dissolution de potasse caustique, elle disparoissoit sans qu'il s'en dégageât de gaz; et lorsqu'on examinoit cette dissolution, on n'y trouvoit aucune trace d'acide muriatique, et on n'en retiroit absolument que de l'acide benzoïque et de l'alcool. Donc, cette matière qui s'offre à nous comme une matière huileuse, et dans laquelle il n'y a aucun acide apparent, est formée d'alcool et d'acide benzoïque dans un état de combinaison particulier; et cependant on ne sauroit l'obtenir, soit en distillant ensemble de l'alcool et de l'acide benzoïque un grand nombre de fois, soit en précipitant par l'eau une dissolution d'acide benzoïque dans l'alcool, soit en concentrant fortement cette dissolution et l'abandonnant à elle-même. Ainsi, quoique l'acide muriatique ne fasse point partie de cette singulière matière, et que les deux corps qui la forment soient en présence l'un de

l'autre, elle ne peut être produite que par le concours de cet acide ; conséquence qui, toute extraordinaire qu'elle puisse paroître, est cependant de la plus grande exactitude, et dont nous chercherons bientôt à nous rendre compte : mais auparavant voyons si les autres acides végétaux ne seroient point dans le cas de l'acide benzoïque par rapport à l'alcool.

IIe. Expérience,

Lorsqu'on fait une dissolution de 30 grammes d'acide oxalique dans 36 grammes d'alcool pur, et qu'après y avoir ajouté 10 grammes d'acide sulfurique concentré on la distille jusqu'à ce qu'il commence à se former un peu d'éther sulfurique, il ne passe que de l'alcool légèrement éthéré dans le récipient, et il reste dans la cornue une liqueur brune très-fortement acide, d'où, par le refroidissement, il ne se dépose que des cristaux d'acide oxalique ; mais lorsqu'on étend cette liqueur d'eau, il s'en sépare une matière semblable à celle que nous a donnée l'acide benzoïque, peu soluble dans l'eau, assez abondante, et qu'on obtient pure en la lavant à l'eau froide, et en lui enlevant par un peu d'alcali l'excès d'acide qu'elle retient.

Si on traite de la même manière les acides citrique et malique; on obtient absolument les mêmes résultats. Les trois matières provenant de ces trois acides se ressemblent dans quelques-unes de leurs propriétés : toutes sont un peu jaunâtres, un peu plus pesantes que l'eau, sans odeur, sensiblement solubles dans l'eau, et très-solubles dans l'alcool, dont elles sont précipitées par l'eau. Elles diffèrent par leur saveur : celle qui est faite avec l'acide oxalique est foiblement astringente; celle qui est faite avec l'acide citrique est très-amère. Je ne connois point la saveur de l'autre. La première est la seule qui soit volatile; elle l'est plus que l'eau, et par ce moyen on l'obtient facilement blanche. Il étoit sur-tout intéressant de connoître la nature de toutes : j'étois naturellement porté à croire qu'en les distillant avec une dissolution de potasse caustique, je les décomposerois, et que la première me donneroit de l'acide oxalique, la deuxième de l'acide citrique, la troisième de l'acide malique; que toutes me donneroient de l'alcool; et qu'aucune ne contiendroit d'acide sulfurique : c'est en effet ce qui eut lieu. Voilà donc de nouvelles combinaisons d'acides végétaux et d'alcool dans la formation desquelles l'acide sulfurique agit ici de la même manière

que l'acide muriatique dans l'expérience précédente.

Il devenoit très-probable, d'après cela, que tous les acides végétaux se comportoient avec l'alcool de la même manière que les acides précédens : cependant, pour m'en assurer, je desirois d'en soumettre encore quelques-uns à une épreuve rigoureuse; et je choisis pour cela l'acide gallique, l'acide tartareux et l'acide acétique, les autres acides étant difficiles à se procurer ou insolubles dans l'alcool.

Avec l'acide gallique, l'expérience n'a pas eu tout le succès que je desirois, parce que je n'ai opéré que sur 10 grammes d'acide : toutefois la combinaison a eu lieu ; car après avoir distillé jusqu'à près de moitié ces 10 grammes d'acide gallique avec 12 grammes d'alcool et 4 grammes d'acide sulfurique, j'ai trouvé dans la cornue une liqueur qui, étendue d'eau et saturée par la potasse, m'a donné, par une nouvelle distillation, tout l'alcool libre qu'elle contenoit, et qui, mêlée avec un excès de potasse, m'en a donné une autre portion, laquelle ne pouvoit être que combinée sans doute avec l'acide gallique.

Avec l'acide tartareux, l'expérience au contraire a réussi complètement, et m'a offert des

résultats curieux. Ici, comme avec l'acide oxalique, j'ai employé 30 grammes d'acide végétal, 35 grammes d'alcool pur, et 10 grammes d'acide sulfurique concentré. J'ai distillé jusqu'à ce qu'il commençât à se former un peu d'éther : à cette époque, j'ai retiré le feu du fourneau, et j'ai laissé refroidir lentement la cornue. Par le refroidissement, la liqueur s'est prise en sirop épais. J'y ai versé de l'eau, mais en vain, dans l'espérance d'en séparer, comme dans les expériences précédentes, une combinaison particulière d'acide et d'alcool : alors, ayant ajouté successivement dans cette liqueur différentes quantités de potasse, j'en ai précipité beaucoup de tartrite acidule de potasse ; puis l'ayant saturée sans dépasser le point de la saturation, l'ayant évaporée et traitée à froid par de l'alcool très-concentré, j'ai obtenu, par l'évaporation de la dissolution alcoolique, une substance qui par le refroidissement s'est prise en sirop épais, plus facilement encore qu'avant d'avoir été traitée par la potasse et l'alcool.

Cette substance a une couleur brune et est légèrement amère, nauséabonde, inodore, nullement acide, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool ; elle ne précipite point le muriate de chaux ; elle précipite abondamment le muriate

de barite; quand on la calcine, elle répand d'épaisses fumées qui sentent l'odeur d'ail, et en même tems elle laisse un résidu charboneux non alcalin qui contient beaucoup de sulfate de potasse : en un mot, lorsqu'on la distille avec de la potasse, on en retire de l'alcool très-fort et beaucoup de tartrite de potasse. Il est donc évident que cette substance est encore une combinaison analogue aux précédentes; mais ce qu'elle nous offre de remarquable, c'est son état sirupeux, et la propriété qu'elle a de rendre très-soluble dans l'alcool le plus concentré le sulfate de potasse, qui par lui-même est insoluble dans l'alcool foible. Peut-être est-ce au sulfate de potasse qu'elle doit la propriété qu'elle a, de ne point avoir l'aspect huileux qu'ont toutes les autres combinaisons de ce genre.

Les expériences sur les acides benzoïque, oxalique, malique, citrique, gallique et tartareux, étant faites, il ne me restoit qu'à en faire sur l'acide acétique : je tenois d'autant plus à ces expériences, qu'en les variant elles devoient m'éclairer sur la véritable manière d'agir des acides minéraux dans la formation des nouvelles combinaisons que nous considérons. Dans toutes ces expériences, je me suis toujours servi

d'alcool à 800 de pesanteur spécifique, (température 10 degrés centigrades), et d'acide acétique susceptible de cristalliser à 0.

Ire. Expérience.

J'ai distillé une seule fois un mélange de 30 grammes d'alcool et de 20 grammes d'acide acétique : il a fallu beaucoup de chaleur pour faire bouillir la liqueur, et à peine s'est-il formé quelques grammes d'éther acétique.

IIe. Expérience.

J'ai répété l'expérience précédente, mais en ajoutant au mélange d'alcool et d'acide acétique 5 grammes d'acide sulfurique concentré : 19 grammes d'acide acétique ont disparu ; l'éther s'est formé avec une facilité singulière, et presque sans chaleur : j'en ai obtenu 40 grammes. Il suit de là que ce procédé est excellent pour faire de l'éther acétique, et bien supérieur à celui qu'on pratique : d'une part, parce qu'on obtient beaucoup plus d'éther; et de l'autre, parce que pour l'obtenir on n'a pas besoin de faire plusieurs distillations. D'ailleurs, la rectification en est facile à faire ; il ne s'agit que d'y

ajouter un peu de potasse et de décanter; car l'acétate de potasse qui se forme se rassemble au fond du vase.

On peut encore faire avec économie un excellent éther, en prenant 3 parties d'acétate de potasse, 3 parties d'alcool très-concentré, et 2 parties d'acide sulfurique aussi très-concentré : on les introduit dans une cornue tubulée, et on distille le mélange jusqu'à parfaite siccité; ensuite on mêle le produit avec la 5e. partie de son poids d'acide sulfurique encore très-concentré, et, par une distillation ménagée, on en retire autant d'éther qu'on a employé d'alcool. On peut substituer tout autre acétate à l'acétate de potasse, et particulièrement l'acétate de plomb : mais alors il faut employer d'autres proportions d'alcool et d'acide sulfurique, que celles qu'on vient d'indiquer.

IIIe. Expérience.

Lorsqu'on emploie moins de 5 grammes d'acide sulfurique concentré, pour convertir 20 grammes d'acide acétique en éther, l'expérience n'a qu'un succès partiel.

Le succès de l'expérience n'est encore que partiel, lorsque l'acide sulfurique est étendu

d'eau : il seroit nul, si l'acide contenoit beaucoup d'eau.

IVe. Expérience.

Lorsqu'on se sert des acides nitrique ou muriatique concentrés pour la conversion de l'acide acétique en éther acétique, il en faut plus que d'acide sulfurique, et d'autant plus qu'ils sont plus étendus d'eau.

Ve. Expérience.

L'acide phosphoreux rapproché en consistance sirupeuse, facilite encore très-bien la formation de l'éther acétique; mais il faut que la quantité de cet acide soit égale au moins aux deux tiers de la quantité d'acide acétique, pour que tout celui-ci disparoisse dès la première distillation

VIe. Expérience.

L'acide arsenique et l'acide oxalique ne favorisent que très-peu la formation de l'éther acétique.

VIIe. Expérience.

L'acide tartareux ne la favorise point.

VIIIe. Expérience.

Le gaz acide sulfureux ne la favorise point non plus, quoiqu'il soit extrêmement soluble dans l'alcool, et qu'il produise beaucoup de chaleur en s'y dissolvant.

IXe. Expérience.

Enfin il en est de même de l'acide phosphorique ; mais c'est parce que cet acide est insoluble, ou à peine soluble dans l'alcool.

Si on examine le résultat de ces expériences, on voit que tous les acides qui peuvent condenser l'alcool favorisent la formation de l'éther acétique, et qu'ils la favorisent d'autant plus qu'ils condensent fortement l'alcool. Par cette raison, l'acide sulfurique la favorise le plus, et l'acide tartareux ne la favorise pas sensiblement : mais aussi lorsque l'acide sulfurique lui-même est trop étendu d'eau, il est dans le cas de l'acide tartareux. Il faut donc concevoir que, quand l'alcool a été ainsi condensé par un acide, l'acide acétique s'en empare et constitue l'éther acétique, en se combinant d'une manière particulière avec lui. Or, on ne peut s'empêcher d'admettre une similitude d'action de la part

des acides forts et concentrés, soit pour produire l'éther acétique, ou pour combiner les autres acides végétaux avec l'alcool : par conséquent, dans toute cette série de combinaisons que nous venons d'observer, lesquelles n'auroient pas lieu sans un acide minéral puissant, cet acide minéral n'agit qu'en condensant l'alcool, et en le rapprochant de l'état où ce corps peut s'unir avec l'acide végétal.

On peut donc établir le principe suivant, qui exprime d'une manière générale ce que je viens de présenter en détail dans ce Mémoire.

Lorsque les acides végétaux sont purs, il n'en est point, si l'on en excepte l'acide acétique, qui puisse, en se combinant d'une manière quelconque avec l'alcool, perdre ses propriétés acides ; mais lorsqu'ils contiennent un acide minéral capable de condenser fortement l'alcool, tous ces acides forment au contraire, avec ce corps, une combinaison telle que leurs propriétés acides disparoissent, sans que pour cela l'acide minéral fasse partie de la combinaison.

Ce principe étant reconnu, il n'y a pas de raison pour qu'il ne comprenne pas les acides animaux. Probablement qu'il s'étendra aux acides minéraux, et qu'on trouvera par là le moyen de

les combiner facilement avec l'alcool ; et peut-être même qu'il nous permettra de combiner toutes les substances végétales et animales avec, sinon tous les acides, au moins avec ceux qui sont forts et concentrés. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'il peut devenir fécond en résultats, puisqu'il agrandit nos moyens de combiner la matière.

Quoi qu'il en soit, tout en cherchant à vérifier ces apperçus, je m'occuperai en même tems de différens points que je n'ai pu traiter dans ce Mémoire. Je rechercherai si l'huile douce du vin ne seroit point formée d'alcool et d'acide sulfureux; et si l'espèce d'huile qu'on obtient en faisant passer de l'acide muriatique oxigéné à travers l'alcool, ne seroit point elle-même composée d'alcool ou d'un autre corps et d'acide muriatique : j'examinerai les propriétés des diverses combinaisons que je viens de faire connoître ; j'essaierai de les décomposer par différens sels, et de combiner ainsi, par la voie des doubles décompositions, l'alcool avec tous les acides minéraux ; je m'attacherai sur-tout à chercher s'il existe une identité parfaite entre ces sortes de combinaisons dont la formation est indirecte, et les éthers nitrique et muriatique dont la formation est directe : enfin, je

tâcherai de déterminer si réellement, sauf la condensation, le mode de combinaison est le même lorsqu'un acide végétal se dissout dans l'alcool sans perdre ses propriétés acides, et lorsqu'au contraire, en se combinant intimement avec ce corps, ses propriétés acides disparoissent.

ESSAI

Sur la combinaison des acides avec les substances végétales et animales.

PAR M. THENARD.

MES recherches sur les éthers nitrique, muriatique, acétique, et sur ceux qu'on obtient en traitant l'alcool par le muriate d'étain et l'acide muriatique oxigéné (1), m'ayant naturellement conduit à examiner s'il étoit possible d'en former avec les autres acides, j'ai dû essayer l'action de ces acides sur l'alcool; et c'est en faisant et en variant ces essais, que je suis parvenu à un résultat très-singulier, que j'ai eu l'honneur de communiquer à l'Institut (2); savoir : que, quand les acides végétaux sont purs, il n'en est point, si l'on en excepte l'acide acétique, qui puisse, en se combinant avec l'alcool,

---

(1) Ier. vol. des Mémoires d'Arcueil.

(2) Voy. le Mémoire précédent.

perdre ses propriétés acides ; mais que, quand ils contiennent un acide minéral capable de condenser fortement l'alcool, tous forment au contraire avec ce corps une combinaison telle que leurs propriétés acides disparoissent, sans que pour cela l'acide minéral fasse partie de la combinaison.

Il résulte donc de là que, quel que soit le mode de combinaison de l'alcool avec l'acide minéral ou végétal, l'alcool produit dans ces sortes de composés l'effet d'une véritable base salifiable.

Maintenant il s'agit de savoir si la propriété de se combiner avec les acides, et même de les neutraliser, n'appartient pas à toutes les substances végétales et animales. Or, il est très-possible que cela soit ; car, puisque l'alcool jouit de cette propriété, toutes les substances peuvent en être douées. C'est dans la vue de résoudre cette question, qu'ont été faites les expériences qui suivent :

J'ai fait passer au travers de 300 grammes d'alcool l'acide muriatique oxigéné provenant d'un mélange de 1750 grammes de sel marin, de 450 grammes d'oxide noir de manganèse, de 800 grammes d'acide sulfurique concentré, et de 800 grammes d'eau.

Presque tout l'acide et une grande partie de l'alcool se sont décomposés réciproquement, et ont formé ou mis à nu beaucoup d'eau, beaucoup d'une matière ayant l'aspect huileux, beaucoup d'acide muriatique, et une petite quantité d'acide carbonique et d'une matière abondante en charbon : résultat qui s'accorde avec ce qui a déja été publié sur cette décomposition, soit par M. Berthollet dans les Mémoires de l'Académie, soit par moi-même dans le 1er. volume des Mémoires d'Arcueil. Tous ces produits ont été séparés avec soin, ainsi que je l'ai indiqué dans ces Mémoires : mais un seul a été examiné de nouveau ; c'est la matière huileuse.

Purifiée avec soin par des lavages d'eau et de potasse, cette matière m'a présenté les propriétés suivantes, dont quelques-unes ont déja été observées dans les Mémoires que je viens de citer. Elle ne rougit point le papier de tournesol ; elle est blanche ; elle a une saveur fraîche analogue à celle de la menthe, et une odeur toute particulière qui n'est point éthérée : elle est plus pesante, et cependant plus volatile que l'eau ; elle est très-soluble dans l'alcool, et très-peu soluble dans l'eau. Distillée avec l'acide nitrique, elle se volatilise et se décompose en partie ; mais les produits de cette décomposition

varient selon la force de l'acide nitrique. Si l'acide nitrique est foible, on obtient beaucoup d'acide muriatique et peu d'acide muriatique oxigéné; si, au contraire, l'acide nitrique est concentré, on obtient peu d'acide muriatique et beaucoup d'acide muriatique oxigéné : donc, cette matière contient de l'acide muriatique en quantité très-remarquable. Aussi lorsqu'on la fait passer à travers un tube rouge de feu, y a-t-il beaucoup d'acide mis à nu. Cependant elle n'est décomposée que très-lentement par les alcalis les plus forts, même lorsqu'on la dissout avec ces alcalis dans l'alcool; d'où il faut conclure que l'acide muriatique qu'elle contient est intimement combiné avec une autre substance. Je n'ai point encore pu savoir quelle étoit cette substance, parce que jusqu'à présent je n'ai pas pu l'isoler. Quoi qu'il en soit, il est certain qu'elle est susceptible de neutraliser les acides, à la manière des alcalis; et il est permis de présumer qu'elle renferme beaucoup de carbone, puisque dans la décomposition de l'alcool et de l'acide muriatique oxigéné, il se fait beaucoup d'eau et très-peu d'acide carbonique.

Mais parmi les matières végétales, je n'en connois aucune qui jouisse de la propriété de

se combiner avec les acides dans un degré plus marqué que quelques huiles essentielles ; peut-être même que toutes possèdent cette propriété. Celle de térébenthine absorbe près du tiers de son poids de gaz acide muriatique, et se convertit, en dégageant beaucoup de chaleur, presque toute entière en une substance cristalline découverte, il y a quelques années par Kind, étudiée depuis par Tromsdorff et quelques pharmaciens français, et en dernier lieu par Gehlen. Tous ces chimistes, excepté Gehlen, ont regardé cette substance comme du camphre artificiel, parce qu'elle a l'odeur, la volatilité, le brillant, la blancheur et plusieurs autres propriétés du camphre naturel ; et, comparant l'action de l'acide muriatique sur l'huile de térébenthine à celle de l'acide sulfurique sur les substances végétales, ils ont pensé que la transformation de cette huile en *camphre* n'étoit due qu'à ce que l'acide muriatique la privoit d'une portion d'hydrogène et d'oxigène propre à faire de l'eau, et qu'à ce qu'il en séparoit en même tems un peu de charbon : en sorte que du camphre artificiel, plus un peu de charbon et une certaine quantité d'oxigène et d'hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau, auroient reformé de l'huile essentielle.

Gehlen a rejeté avec raison cette théorie (1). Ayant observé qu'en faisant passer de l'acide muriatique au travers de l'huile essentielle de térébenthine, il ne se dégageoit aucun gaz; qu'une portion de cette huile étoit seulement convertie en cristaux blancs ayant l'aspect du camphre, et que l'autre restoit sous la forme d'un liquide brun noir très-acide; que ces cristaux ainsi que ce liquide contenoient de l'acide muriatique en combinaison intime, etc., il en a conclu que dans cette opération l'huile essentielle de térébenthine étoit décomposée; que la plus grande partie de son hydrogène se combinoit avec une petite quantité de son carbone et avec une certaine quantité d'acide muriatique pour former la concrétion camphrée, tandis que le reste des principes de l'huile se combinoit avec une autre quantité d'acide muriatique pour former le liquide brun noir; qu'ainsi ce liquide contenoit plus de carbone et moins d'hydrogène que la concrétion camphrée; et que, dans la formation de l'une et de l'autre, l'acide muriatique n'agissoit que par sa tendance à se combiner avec tous deux, et non point, comme les chimistes précédemment cités l'ont dit, en

(1) Voy. Journal de Gehlen, tom. 6, pag. 458.

formant une certaine quantité d'eau aux dépens des principes de l'huile essentielle.

J'ai répété et varié avec beaucoup de soins les expériences faites avec l'essence de térébenthine et l'acide muriatique par Kind, Tromsdorff, etc., et sur-tout par Gehlen; voici les résultats que j'ai obtenus : 100 grammes d'essence de térébenthine purifiée par la distillation et plongée dans un mélange de glace et de sel, ont absorbé 30 grammes de gaz acide muriatique; il ne s'est point dégagé d'autre gaz que de l'acide muriatique : encore a-t-il d'abord été entièrement absorbé, et n'a-t-il passé en partie à travers la liqueur que lorsque l'opération a été presque terminée. L'huile essentielle s'est prise en une masse cristalline et molle dont on a séparé, en la faisant égoutter pendant trois jours, 20 grammes d'un liquide chargé de beaucoup de cristaux, et près de 110 grammes d'une substance blanche, grenue, cristalline, volatile, et dont l'odeur sur-tout étoit sensiblement camphrée. Cette substance perdoit promptement, en l'exposant à l'air, la propriété qu'elle avoit de rougir foiblement la teinture de tournesol; et alors on ne pouvoit en séparer que de très-petites quantités d'acide par les dissolutions alcalines même chaudes. Cependant, lorsqu'on

la sublimoit, les vases où se faisoit la sublimation devenoient très-fortement acides; et lorsqu'au lieu de la sublimer on la faisoit passer à travers un tube rouge de feu, on en retiroit encore une bien plus grande quantité d'acide: enfin, lorsqu'on la décomposoit par l'acide nitrique concentré et par l'acide nitrique foible, on obtenoit dans le premier cas beaucoup d'acide muriatique oxigéné, et dans le second beaucoup d'acide muriatique.

Quant à la portion liquide provenant de la masse cristalline, et dont le poids étoit de 20 grammes, elle étoit blanche, répandoit des vapeurs acides, cessoit d'en répandre au bout de quelques jours d'exposition à l'air, et n'étoit presque plus acide; se prenoit en masse cristalline à un froid de quelques degrés au-dessous de zéro, et contenoit en combinaison intime beaucoup d'acide muriatique.

Ainsi toutes mes observations s'accordent avec celles de Gehlen, excepté une seule. Celle sur laquelle nous ne sommes point d'accord est relative au produit liquide de l'opération. Gehlen l'a obtenu brun noir, et moi je l'ai toujours obtenu blanc. Cette différence tient, je crois, à ce que Gehlen se sera servi d'essence du commerce, qui, lorsqu'on ne la distille point avec

soin, contient de la résine, et alors a la propriété de noircir et de former un assez grand résidu incristallisable. Je ne tire point non plus de mes observations les mêmes conséquences théoriques que ce chimiste tire des siennes. Je crois que l'huile essentielle de térébenthine n'est point décomposée par l'acide muriatique, et que par conséquent ces deux corps, combinés ensemble dans de certaines proportions, forment la concrétion camphrée; qu'il en est probablement de même de la petite portion du produit liquide qu'on obtient; que pourtant il seroit possible que la différence qui existe entre la concrétion camphrée et le produit liquide, tînt à ce que l'essence de térébenthine renfermeroit un peu d'une huile étrangère susceptible de former, avec l'acide muriatique, un composé liquide. Enfin, ce qui me porte à croire que l'acide muriatique ne décompose pas l'essence, et qu'au contraire il se combine avec elle, c'est que ce même acide se combine évidemment avec tous les principes de l'alcool, sans qu'il en résulte plusieurs produits différens, et que l'alcool est un corps hydrogéné comme l'huile essentielle de térébenthine.

Néanmoins il n'en est pas moins certain que cette combinaison, quelle qu'elle soit, a

les plus grands rapports avec le camphre naturel.

Peut-être que le camphre qu'on retire des huiles essentielles des plantes, et sur-tout de la grande lavande, n'est qu'une combinaison d'essence et d'acide; peut-être aussi que le camphre du commerce ou du laurier-camphrier, qui ne paroît contenir aucun acide minéral (car on n'en retire pas en le décomposant par le feu), n'est formé lui-même que d'huile essentielle et d'un acide végétal. Ces vues méritent au moins quelqu'attention, puisqu'elles sont appuyées sur des faits, et que, si elles étoient confirmées par l'expérience, on pourroit probablement en tirer de grands avantages.

J'ai aussi essayé la combinaison de l'essence de citron et de lavande avec l'acide muriatique. 32 grammes d'essence de lavande en ont pris 22 d'acide; le composé qui en est résulté étoit acide, noirâtre et liquide. 26 grammes d'essence de citron ont absorbé 22 grammes d'acide; l'essence s'est colorée en brun et prise en masse. Ni l'une ni l'autre de ces essences n'avoient été purifiées; on s'en est servi telles qu'elles sont dans le commerce.

Les huiles essentielles ne sont pas les seules huiles qui puissent se combiner avec les acides.

Depuis longtems on a remarqué que les huiles grasses peuvent former, avec divers acides, des espèces de savons. L'acide sulfurique, lorsqu'il est concentré, jouit sur-tout de cette propriété : alors il forme, principalement avec l'huile d'olive, une matière savoneuse, verdâtre et épaisse; qui prend peu-à-peu de la consistance; qui, traitée par l'eau, devient blanche; qui est acide, mais moins que si l'acide qu'elle contient étoit libre; et qu'on peut ramener à l'état neutre, sans lui faire perdre de sa consistance, par une quantité convenable de potasse.

Le tannin est encore une matière végétale qui contracte, comme on le sait, une prompte et forte union avec les acides; car l'acide sulfurique concentré le précipite tout-à-coup de sa dissolution aqueuse : et je me suis convaincu que ce précipité est toujours acide, quelque lavage qu'on lui fasse subir. La nature elle-même nous offre des composés de ce genre. En effet, j'ai traité 10 grammes de noix de galle bien pulvérisés par 2 litres d'eau bouillante; et quoique le résidu ait été lavé avec 2 autres litres d'eau très-chaude, il rougissoit encore fortement la teinture de tournesol : donc, dans la noix de galle, l'acide gallique est retenu par une véritable affinité. Mais comme la quantité d'acide gallique

qu'on en retire, par une décomposition spontanée, l'emporte de beaucoup sur la quantité d'acide libre qu'elle contient dans son état naturel, on doit en conclure que la majeure partie de cet acide y est neutralisée sans doute par le tannin. Aussi observe-t-on, en abandonnant une décoction de noix de galle à elle-même, que ce n'est qu'à mesure que le tannin est détruit que la liqueur devient de plus en plus acide. On pourroit, à la vérité, attribuer ce phénomène à ce que le tannin lui-même se transforme en acide gallique; mais un grand nombre d'observations nous autorisent à croire que cela n'est pas.

1°. C'est que les substances végétales, en se décomposant spontanément, ne forment jamais que de l'acide acétique.

2°. C'est que la noix de galle contient évidemment de l'acide gallique, et que cet acide ayant une grande affinité pour le tannin, ces deux corps doivent nécessairement se neutraliser en partie.

3°. C'est qu'on a maintenant plusieurs exemples très-remarquables de substances végétales qui sont susceptibles de neutraliser les acides.

4°. Enfin, c'est que le tannin qu'on précipite par un alcali ou par le carbonate d'ammoniaque,

d'une décoction de noix de galle, entraîne, selon moi, beaucoup d'acide gallique, outre une petite quantité de base salifiable : ce qui me le prouve, c'est qu'il produit avec presque toutes les dissolutions métalliques les mêmes effets que l'acide gallique ou le gallate de potasse. Ainsi, il précipite en rouge les dissolutions de mercure très-oxidé ; en gris noir, les dissolutions de fer très-oxidé ; en bleu, celles qui sont moyennement oxidées ; et en lie de vin, celles qui sont peu oxidées. Il suit donc de là qu'on ne connoît point encore dans toute sa pureté le tannin de la noix de galle, et même de beaucoup d'autres substances, et que par conséquent on ignore sa manière d'agir sur les dissolutions métalliques, etc. Des recherches sur cet objet ne pourroient qu'être intéressantes ; et je me propose d'en faire, d'autant plus que ce sera pour moi le moyen de porter un nouveau jour sur la question que je viens de traiter.

Si, après avoir examiné les substances végétales qui se combinent facilement avec les acides, on recherche les substances animales douées des mêmes propriétés, on peut en compter évidemment cinq : la matière caseuse, l'albumine, le picromel, la gélatine et l'urée. Cette propriété est généralement connue dans la matière caseuse : aussi

sait-on que les acides coagulent le lait, que le coagulum contient de l'acide, et que cet acide y est même sensible au papier de tournesol. Par conséquent l'affinité entre ces deux matières est bien marquée ; cependant elle n'est point assez forte, ainsi que je m'en suis assuré, pour qu'on ne puisse enlever l'excès et peut-être même la totalité de l'acide, au moyen d'une grande quantité d'eau.

Si l'eau seule suffit pour enlever un acide à la matière caseuse, il n'en est point de même lorsque c'est avec l'albumine qu'il est uni : alors on peut multiplier les lavages aqueux presqu'à l'infini, et toujours on trouvera acide ce qui n'aura point été dissous. Concluons donc de là que cette substance animale exerce sur les acides une plus grande action que la matière caseuse ; mais cette action varie elle-même en raison de la nature et de la concentration de l'acide. Que l'acide soit saturé d'eau, il en résultera des combinaisons plus ou moins insolubles, qui se dissoudront aussitôt qu'on en saturera l'acide par l'ammoniaque ou tout autre alcali, et dans lesquelles l'albumine ne sera nullement altérée. Que l'acide soit, au contraire, très-fort et concentré, les précipités qui seront fo més seront toujours acides, mais contiendront l'albumine

à l'état où elle se trouve lorsqu'on la concrète par le feu : c'est ce qu'on reconnoîtra en traitant ces précipités par une dissolution foible d'ammoniaque. Dans le premier cas, la dissolution s'en fera peu-à-peu et complètement ; dans le second, l'acide seul en sera enlevé, et l'albumine restera indissoute, sous la forme d'un *magma* épais.

La combinaison du picromel avec les acides a lieu tout aussi facilement que les précédentes. A peine le contact a-t-il lieu entre ces matières, qu'il se forme un précipité acide qui disparoît lorsqu'on le neutralise. C'est principalement avec les acides sulfurique, nitrique et muriatique, que le picromel fait des composés peu solubles.

L'acide nitrique concentré est le seul, d'après MM. Fourcroy et Vauquelin, qui précipite l'urée de sa dissolution dans l'eau ; cependant il est probable que les autres acides peuvent se combiner avec cette substance, et que, s'il ne les précipite point, c'est parce qu'il forme avec elle des composés solubles : j'ai observé que lorsque la température étoit au-dessus de 40 à 50°, ces combinaisons ne se formoient jamais, sur-tout avec les acides sulfurique et muriatique, et qu'alors il y avoit dégagement de

gaz acide carbonique, et production d'une grande quantité d'ammoniaque.

Enfin, la gélatine elle-même peut s'unir avec quelques acides, et principalement avec l'acide muriatique oxigéné. Pour opérer cette combinaison, il faut faire passer cet acide à l'état de gaz au travers d'une dissolution de gélatine. Dans cette opération, cette dissolution se trouble peu-à-peu, et il s'en sépare beaucoup de flocons, qui se réunissent sous la forme de filamens nacrés très-flexibles et très-élastiques. Ces flocons ont été regardés par M. Bouillon-Lagrange, dans un Mémoire sur le gésier de volaille, comme de la gélatine oxigénée (1); mais c'est une erreur : ils sont réellement formés de gélatine peut-être altérée, d'acide muriatique et d'acide muriatique oxigéné. Les propriétés qui les caractérisent sont d'être insipides, insolubles dans l'eau et dans l'alcool, imputrescibles, foiblement acides quoiqu'en contenant une assez grande quantité, de dégager spontanément pendant plusieurs jours du gaz acide muriatique oxigéné; d'en dégager beaucoup plus par la chaleur; enfin, d'être solubles dans les alcalis, et de former des muriates.

(1) Annales de chimie, tom. 56, pag. 24.

Ainsi, voilà donc cinq matières végétales et cinq matières animales qui peuvent se combiner intimement avec les acides. Trois d'entre elles, savoir, l'alcool, l'huile essentielle de térébenthine, et une substance abondante en charbon provenant de la décomposition de l'alcool par l'acide muriatique oxigéné, neutralisent les acides aussi bien que le font les alcalis les plus forts. Les sept autres forment avec ces acides des combinaisons qui sont elles-mêmes acides, comme le sont les sels métalliques et plusieurs sels terreux.

Sans doute on parviendra par la suite à combiner toutes les autres substances végétales et animales avec les acides, et nous pouvons même déja tirer cette conséquence des expériences que nous venons de rapporter; car s'il en est qui ne s'y combinent point directement, ce n'est point une preuve contre ce que j'avance. L'alcool, qui dans son état ordinaire n'a point la propriété de neutraliser les acides végétaux, ne l'acquiert-il pas par la présence d'un acide minéral? Qu'on place donc ces substances dans diverses circonstances, et l'on trouvera probablement celle qui convient à leur union avec les acides. Ce sont, à la vérité, des recherches laborieuses, mais utiles et importantes, qui doivent nous

faire connoître une longue série de composés d'un ordre particulier, et qui par cela même doivent jeter un grand jour sur l'analyse végétale et animale. En effet, n'est-il pas probable qu'on rencontrera dans les corps organiques des composés de ce genre? La noix de galle n'en est-elle pas un exemple? Ne seroit-il pas possible que l'acide acétique que nous donnent les matières végétales et animales, en les distillant, ne fût pas tout contenu dans quelques-unes? Le succin, sur-tout, dont on retire de l'acide succinique par la distillation, ne seroit-il pas formé d'une matière grasse et d'acide succinique? Les graisses, qui nous donnent de l'acide sébacique, ne seroient-elles point encore dans le même cas? Enfin, l'amer qu'on forme en traitant les matières animales par l'acide nitrique et qui se comporte comme une substance très-oxigénée quoique non acide, et l'acide jaune qui d'après MM. Fourcroy et Vauquelin se forme dans la même opération, ne seroit-ce point une combinaison intime d'un acide et d'une autre matière? Mais c'est sur-tout dans l'explication des phénomènes que nous offre la décomposition des matières végétales et animales par les acides, qu'il faudra tenir compte de leur tendance à se combiner avec ces matières.

Ainsi on voit donc que ce principe général est susceptible d'un grand nombre d'applications : on doit donc chercher à l'établir de plus en plus ; et c'est ce que j'essaierai de faire dans des Mémoires subséquens.

OBSERVATIONS

Sur les proportions des élémens de quelques combinaisons.

Par M. C. L. Berthollet.

J'ai tâché, dans la dernière partie de mes Recherches sur les lois de l'affinité (Mém. de l'Instit. 1806), de déterminer la capacité comparative de saturation de différens acides, relativement aux bases alcalines ; et pour parvenir à ce but, j'ai cherché à établir, par mes propres expériences, quelles étoient les proportions des élémens de plusieurs combinaisons neutres : mais j'ai rencontré dans mes expériences des causes d'erreur que je ne soupçonnois pas, et que ce Mémoire a pour objet de rectifier.

Une des déterminations les plus importantes est celle des proportions de l'acide sulfurique et de la barite dans le sulfate de barite, parce qu'on en profite souvent dans les analyses pour d'autres

déterminations. Au premier coup d'œil, elle paroît des plus faciles à fixer; cependant il se trouve dans les proportions données par différens chimistes, recommandables par leur exactitude, des différences qui s'étendent, pour l'acide sulfurique, depuis 0.24 jusqu'à 0.34.

La méthode que j'avois suivie consistoit à distiller dans une cornue, jusqu'à dessication, une quantité déterminée de dissolution de barite très-pure, et à pousser le résidu, recueilli avec beaucoup de soin, à une chaleur de forge dans un creuset de platine. Je reconnoissois par là la quantité de barite qui étoit en dissolution; en sorte que je n'avois plus qu'à déterminer la quantité de la même eau de barite qui neutralisoit un acide quelconque, pour en comparer la capacité de saturation; car celle-ci étoit proportionnelle à la quantité d'eau de barite nécessaire pour amener à l'état neutre un même poids des différens acides.

M. Thenard avoit employé, pour déterminer les proportions des élémens du sulfate de barite, une méthode qui paroissoit ne laisser aucun doute sur les résultats que j'avois obtenus, en adoptant une légère compensation pour la perte que je devois éprouver dans mon procédé. Il s'étoit servi de cristaux de barite qu'il avoit

poussés au feu dans un creuset de platine, jusqu'à ce que la barite fût liquéfiée; il avoit saturé cette barite d'acide sulfurique, et soumis à une forte chaleur, également dans le creuset de platine, le sulfate de barite qui en résultoit. Les proportions d'acide sulfurique et de barite qui entrent dans la composition du sulfate de barite se trouvèrent, d'après cette expérience, de

74.82	de barite.
25.18	d'acide sulfurique.
100.00	

J'avois cru, en prenant un terme moyen entre le résultat de mes expériences et celui de Thenard, qu'on pouvoit regarder comme une grande approximation la proportion de

0.74	barite.
0.26	acide sulfurique.
100.00	

et j'avois établi sur cette donnée la proportion d'acide sulfurique, soit dans l'acide sulfurique ordinaire, soit dans plusieurs sels.

Cependant M. Rose publia le détail de trois expériences faites avec le plus grand soin, dont le résultat différoit considérablement des nôtres.

D'après la première, 100 parties de sulfate de barite sont composées de

69.09	barite.
30.91	acide sulfurique.
100.00	

ce qui s'accorde presque rigoureusement, comme il l'observé, avec une première détermination de Bucholz, et avec celle de Richter. D'après la seconde, elles sont composées de

67.56	barite.
32.44	acide sulfurique.
100.00	

ce qui se rapporte avec une seconde détermination de Bucholz. Et d'après la troisième, elles sont composées de

67.77	barite
32.23	acide sulfurique.
100.00	

D'un autre côté M. Berthier, qui se distingue par le soin qu'il met dans ses analyses, venoit de trouver des proportions très-voisines de celles de Rose; il portoit la proportion de la barite à 67, et celle de l'acide sulfurique à 33.

Nous nous réunîmes, M. Thenard et moi, pour répéter nos expériences ; et plusieurs essais nous donnèrent des résultats très-voisins de ceux que nous avions obtenus auparavant.

Nous ne savions à quoi attribuer ces différences, lorsque M. Descostils nous apporta à Arcueil de la même barite qu'avoit employée M. Berthier. Elle nous donna, pour le sulfate, à très-peu-près les mêmes proportions qu'il en avoit obtenues lui-même.

Il étoit donc prouvé que la différence des résultats dépendoit de la barite même. Celle que nous avions employée, Thenard et moi, et que nous regardions comme barite absolue, provenoit d'une barite qui avoit été cristallisée, et ensuite fortement poussée au feu. Celle de Berthier avoit été retirée du nitrate de barite, selon le procédé que l'on doit à Vauquelin. L'une et l'autre paroissoient également pures dans les essais que nous en fîmes; cependant elles présentoient des différences remarquables dans leurs propriétés.

Celle qui provenoit de la barite cristallisée entroit plus facilement en liquéfaction dans un creuset de platine, et prenoit, par le refroidissement, l'apparence d'un verre demi-transparent: dans cet état, elle se dissolvoit très-lentement

dans l'acide muriatique, et elle donnoit à peine quelques indices d'acide carbonique.

L'autre barite exigeoit non-seulement un degré de chaleur beaucoup plus considérable pour entrer en liquéfaction; mais après avoir été tenue longtems à un grand feu, loin d'avoir perdu quelque poids, elle en avoit acquis, et après cela elle se dissolvoit dans les acides promptement et avec une vive effervescence; en sorte qu'elle s'étoit combinée, dans le creuset de platine, avec l'acide carbonique qui avoit pénétré sous le couvercle du creuset.

La première barite offre tous les caractères d'une combinaison : elle est engagée avec une substance qui diminue son action sur les autres, qui la rend plus fusible, et qui lui donne par la fusion l'apparence d'un verre. Cettesubstance ne peut être que l'eau; et en effet, en ajoutant un peu d'eau à la seconde barite, et en la poussant au feu, on lui donne les propriétés de la première.

J'ai confirmé l'existence de l'eau dans la première barite, en la poussant au feu avec la limaille de fer dans une cornue de porcelaine; il s'est dégagé une très-grande quantité de gaz hydrogène; mais je reviendrai sur cet objet.

Ainsi, l'on voit à quoi tient la différence des résultats de Thenard et des miens, avec ceux de

plusieurs autres chimistes ; cependant on pourroit croire que l'eau qui est combinée avec la barite, et qui lui donne les propriétés particulières dont j'ai parlé, peut en être chassée par l'action continuée d'une forte chaleur ; car Rose s'est aussi servi de la barite cristallisée, mais il l'a tenue exposée à une chaleur rouge pendant plusieurs heures dans une cornue environnée de charbons ardens, avec des précautions délicates qu'il décrit. Il évitoit, dans son procédé, la communication de l'acide carbonique ; ce qu'on ne peut faire dans un creuset de platine placé au milieu du charbon : mais il est probable que, dans cette longue action d'une forte chaleur, une partie de la cornue agissoit sur la barite, se combinoit avec elle, et occasionnoit par là la dissipation de l'eau ; en sorte que cette eau, qui faisoit partie de notre évaluation, n'entroit pas dans celle de Rose. Néanmoins on voit que dans la première des trois expériences qu'il décrit, ainsi que dans celle de Richter et dans la première détermination de Bucholz, la barite devoit avoir retenu un peu d'eau.

Les expériences que nous avons faites, Thenard et moi, en nous servant de barite retirée du nitrate, et dont je crois devoir adopter les résultats, ont donné à une très-petite

différence près, pour la composition du sulfate de barite, les proportions des deux dernières expériences décrites par Rose, qui s'accordent aussi presqu'entièrement avec la dernière détermination de Bucholz; en sorte que le résultat qui me paroît le plus approcher de la réalité, donne les proportions de

67.70	barite.
32.30	acide sulfurique.
100.00	

ce qui ne diffère, comme on voit, que d'une fraction des proportions déterminées par Berthier, qui attribue au sulfate de barite : 67 de barite, et 33 d'acide sulfurique.

En appliquant ces proportions aux expériences que j'avois décrites sur la proportion d'eau contenue dans l'acide sulfurique d'une pesanteur spécifique déterminée, et sur la proportion de l'oxigène qui se combine avec le soufre pour former cet acide :

1°. 100 parties d'acide sulfurique d'une pesanteur spécifique de 141,70 contiennent 38,58 d'acide réel ; et selon Kirwan, elles en contiennent 42,67.

2°. 17 gram. 846 de soufre, changés en acide sulfurique par le moyen de l'acide nitrique,

m'ayant donné 127 gr. 515 de sulfate de barite, il en résulte que 100 parties de soufre forment 230,79 d'acide sulfurique; et par conséquent 100 parties de soufre se combinent avec 130,79 d'oxigène. Une expérience pareille, qui avoit été faite par Klaproth, donneroit, en se servant de la même évaluation, pour 100 parties de soufre 130,68 d'oxigène. Cet accord est d'autant plus propre à donner de la confiance, qu'une pareille expérience de Thenard donne à-peu-près les mêmes résultats.

Après m'être assuré que la barite retenoit de l'eau avec tant d'opiniâtreté, j'ai soupçonné que la potasse pouvoit aussi en retenir, et même qu'elle devoit exercer une action beaucoup plus forte sur ce liquide; mais avant que de faire des expériences pour m'en assurer, j'ai recherché quelle étoit la raison qui faisoit différer les résultats que j'ai donnés sur les proportions de potasse et d''acide muriatique, dans le muriate de potasse, de ceux de Thenard. J'avois fixé ces proportions à

26.60	acide muriatique.
100.00	potasse pure.
126.60	

et Thenard avoit trouvé 30 d'acide muriatique

sur 100 de potasse. Je n'entrerai pas dans le détail des expériences que nous avons faites ensemble pour éclaircir la cause de cette différence ; je remarquerai seulement qu'elle étoit due en grande partie à l'action que la potasse excerce sur le creuset de platine, dont elle peut dissoudre une partie notable, si on l'y retient longtems en fusion. Un creuset d'argent est beaucoup plus propre à cette expérience, quoiqu'il soit lui-même un peu attaqué. J'ai donc répété l'expérience, en évitant les causes d'erreur que j'avois reconnues, et en tenant la potasse en liquéfaction dans un creuset d'argent, jusqu'à ce qu'elle laissât appercevoir des vapeurs qui s'exhaloient lorsqu'on découvroit le creuset. Alors j'ai eu, dans différens essais, des résultats qui approchoient beaucoup de la détermination de Thenard.

Pour reconnoître si la potasse ne retient pas de l'eau qu'elle peut abandonner lorsqu'elle est combinée, j'ai fait une expérience dont je crois devoir donner les détails, en observant d'abord que la potasse attaque assez fortement le creuset de platine, et exerce peu d'action sur le creuset d'argent; tandis que le muriate de potasse attaque un peu plus le creuset d'argent que celui de platine.

On a séché parfaitement un creuset d'argent; il a pesé 187 gr. 491. On y a fait fondre de la potasse, et on l'a tenue en liquéfaction jusqu'à ce qu'elle exhalât des vapeurs blanches quand on découvroit le creuset. Lorsque celui-ci a été assez refroidi, on l'a pesé; son poids étoit de 203 gr. 221 : il y avoit donc 15 gr. 730 de potasse. On l'a dissoute par l'acide muriatique, et on a fait évaporer la dissolution dans une bassine d'argent. On a recueilli le sel avec grand soin, en lavant la bassine d'argent avec de petites quantités d'eau qu'on évaporoit dans le creuset de platine, où l'on a mis après le sel desséché; on a poussé le tout dans ce creuset, placé lui-même dans un autre creuset d'argile, à la chaleur d'un fourneau de réverbère, jusqu'à ce que le muriate étant en fusion on apperçût quelques vapeurs en découvrant le creuset. Celui-ci pesoit, avant d'y avoir mis le sel, 117 gr. 635; avec le muriate de potasse refroidi, 137 gr. 970 : il y avoit donc 20 gr. 335 de muriate de potasse.

Ces 20 gr. 335 de muriate de potasse ont donné 38 gr. 586 de muriate d'argent fortement desséché dans une capsule de porcelaine. Or, 100 de muriate d'argent contiennent 17,50 d'acide muriatique, selon l'évalution de Bucholz, qui diffère à peine de celle de Rose, et qui

est à-peu-près le terme moyen entre les évaluations de M. Chenevix, Zaboada et Proust : les 38 gr. 586 contenoient donc 6 gr. 752 d'acide muriatique; lesquels, déduits de 20 gr. 335, ne laissent que 13 gr. 558 pour le poids de la potasse : or, on en avoit employé 15 gr. 730. On ne peut attribuer la différence 2 gr. 147 qu'à l'eau retenue par la potasse; il faut donc admettre que 100 parties de potasse tenues pendant quelque tems en fusion, retiennent 13,64 (1) d'eau, qui peuvent être chassées par la chaleur de la combinaison qu'on en a formée.

J'ai confirmé l'existence de l'eau dans la potasse, en mettant de la potasse solide dans une cornue de porcelaine, en la poussant à un bon feu, jusqu'à ce qu'il sortît de la cornue quelques vapeurs blanches, alors on y a jeté de la limaille de fer, et on y a luté un tube placé dans un appareil pneumato-chimique : en augmentant tout de suite le feu, et en prenant beaucoup de précautions pour qu'il ne s'y introduisît pas de vapeurs aqueuses, il s'est dégagé

(1) On a fait depuis une expérience dont il résulteroit que 100 de potasse fondue contiennent 13,89 d'eau. Différence si petite qu'on a cru inutile de faire quelque changement dans les calculs.

assez promptement une grande quantité de gaz hydrogène.

Il paroît que la potasse n'abandonne d'abord que la partie de l'eau qu'elle retient le moins fortement, et que, lorsqu'elle en est dépouillée jusqu'à un certain point, elle finit par s'évaporer elle-même avec le reste de l'eau, d'où viennent les vapeurs blanches qu'on voit s'en exhaler à cette époque : on peut la comparer à cet égard à l'acide sulfurique et à plusieurs autres substances qui abandonnent d'abord une partie de l'eau qui y étoit combinée, mais qui ensuite s'exhalent avec elle, lorsque l'affinité qui forme la combinaison ne leur permet plus de se séparer.

En combinant l'expérience que je viens de décrire avec quelques autres, je regarde comme la plus grande approximation les déterminations suivantes : 100 parties de potasse qui a été tenue en liquéfaction jusqu'à ce qu'elle commence à s'exhaler elle-même, exigent 29,5 d'acide muriatique réel; mais elles contiennent 13,64 d'eau, qui peut être chassée de leur combinaison. C'est donc, au lieu de 100 parties de potasse, 86,36; et au lieu de 29,5 d'acide, 43,14 : ce qui donne, pour la saturation de 100 de potasse réelle, 49,95, soit 50 d'acide muriatique; et pour 100

de muriate de potasse

66.66	potasse.
33.34	acide.
100.00	

Cette eau, dont je n'avois pas soupçonné l'existence, m'avoit donc conduit à des résultats erronnés que je vais rectifier.

1°. J'avois supposé que l'acide muriatique d'une pesanteur spécifique de 10,614, que j'avois formé en imprégnant l'eau distillée de gaz muriatique, qui avoit été dans un long trajet exposé à un froid de 13° du thermomètre centigrade au-dessous de la congélation, et dans lequel s'étoient condensés, sur 100 gr. d'eau, 12,467 de gaz acide, devoit au-delà de la moitié du poids de ce gaz à l'eau qui y restoit combinée malgré la température très-basse à laquelle il avoit été exposé, parce que 100 parties de potasse avoient exigé pour leur saturation 61,5 de cet acide, et que par la calcination je n'avois retiré que 126,60 de muriate de potasse.

Il faut d'abord faire une correction à ce dernier nombre, et le porter à 129,5; il faut ensuite soustraire l'eau que contient la potasse; et alors le nombre est porté pour 100 parties de potasse réelle à 170,63 : d'où il résulte que l'eau

acide, qui avoit reçu 12,467 de gaz muriatique, n'avoit d'acide réel que 8,82.

J'ai fait une autre expérience pour éprouver ce résultat. On a pris 70 gr. 573 d'acide muriatique, dont la pesanteur spécifique étoit de 10,614, comme ci-dessus; on les a précipités par le nitrate d'argent, et on a obtenu 34 gr. 44 de muriate d'argent bien desséché au bain de sable dans une capsule de porcelaine : ce qui donne, en admettant 17,50 d'acide dans 100 de muriate d'argent, pour 100 parties de cet acide 8,55 d'acide réel. Ces deux nombres sont assez rapprochés pour qu'ils se confirment l'un par l'autre, et même pour prouver que la quantité d'eau que j'ai attribuée à la potasse doit approcher de la réalité; cependant le nombre indiqué par la seconde expérience doit être regardé comme le plus exact; et il en résulte que le gaz muriatique, que l'on doit regarder comme privé de toute eau hygrométrique, en retient en combinaison, sur 12,467, 3,917 ou presque le tiers de son poids.

2°. J'ai remarqué que l'acide muriatique qui a 10,614 de pesanteur spécifique contiendroit, suivant Kirwan, 8,04 d'acide réel sur 100 parties; et on vient de voir que, d'après ma dernière expérience, il en contiendroit 8,55. 100

parties de potasse, indépendamment de l'eau, exigent, pour parvenir à l'état neutre, 50 d'acide muriatique, et, selon Kirwan, 56.3. On voit qu'en évitant la cause d'erreur qui est due à l'eau que contient la potasse, je me rapproche beaucoup de ses résultats.

3°. L'eau retenue dans la potasse n'a pas dû influer seulement sur les évaluations dont je viens de parler, mais elle a dû porter une erreur dans toutes celles où elle a été considérée comme potasse pure. Elle est la cause principale des différences de proportions que l'on a admises dans les élémens du nitrate de potasse. J'avois trouvé que 100 parties de potasse exigeoient pour leur saturation 70,31 d'acide nitrique, abstraction faite de toute eau de cristallisation; ce qui fait, sur 100 de nitrate de potasse desséché,

58.71	de potasse.
41.29	acide nitrique.
100.00	

Thenard avoit trouvé en suivant la même méthode, pour 100 de nitre qu'il avoit fait entrer en fusion,

59.5	potasse.
40.5	acide nitrique.
100.00	

M. Riffault (1) rapporte que M. Laugier, de concert avec M. Vauquelin, avoit fait quatre expériences pour parvenir à déterminer la composition du nitrate de potasse, et que le résultat moyen donna

62	potasse.
38	acide nitrique.
100	

D'un autre côté, selon Kirwan, 100 de potasse exigent pour leur neutralisation 84,96 d'acide nitrique; ce qui donne pour 100 de nitrate de potasse

(1) Traduct. du Systêm. de Chim. de Thomson, tom. IV. M. Riffault, qui suit depuis longtems avec beaucoup de soin les opérations que l'on fait sur le salpêtre, affirme que l'évaporation qu'on a attribuée à ce sel n'est pas réelle. *Non-seulement*, dit-il, *les expériences qui ont été faites il y a longtems, pour s'en assurer, ne l'ont point confirmée, mais il est encore évidemment prouvé, par les résultats des travaux des raffineries de nitrate de potasse, que cette évaporation du sel enlevé avec l'eau en vapeur, n'a pas lieu.*

54.06 potasse.
45.94 acide nitrique.

100.00

Selon Richter, 100 de nitrate de potasse sont composées de

53.3 potasse.
46.7 acide nitrique.

100.0

En adoptant l'expérience de Thenard, qui diffère très-peu de la mienne, mais dans laquelle le nitrate a dû être mieux dépouillé d'eau, et en faisant la correction qu'exige l'eau retenue par la potasse que nous avions employée, 100 parties de potasse exigent 94,6 d'acide nitrique; et 100 parties de nitrate de potasse privé d'eau, sont composées de

51.38 potasse.
48.62 acide nitrique.

100.00

4°. J'avois observé que 100 parties de potasse avoient pris, pour parvenir à l'état neutre, 158,815 d'acide sulfurique de 141,70 de pesanteur spécifique : en faisant la correction que j'ai

adoptée, 100 parties de cet acide contiennent 38,58 d'acide réel ; 100 parties de potasse pure exigent, pour la neutralisation, 70,94 d'acide sulfurique réel; et 100 parties de sulfate de potasse privé d'eau, sont composées de

58.50	potasse.
41.50	acide sulfurique.
100.00	

5°. 100 parties de potasse, telle que je l'employois, avoient exigé pour la neutralisation 85,51 d'acide phosphorique dans l'état de verre, et après cela dissous dans l'eau, et j'en avois retiré 150,19 de phosphate de potasse poussé à un grand feu ; d'où j'avois conclu que le verre phosphorique retient plus des $\frac{3}{8}$ de son poids. En faisant les corrections qu'indiquent mes nouvelles observations, on trouve que 100 parties de potasse dont on soustrait l'eau exigent, pour se neutraliser, 99,01 de verre phosphorique, et donnent 73,91 d'acide phosphorique dont la combinaison est poussée au feu. Il en résulte que le verre phosphorique contient à-peu-près le quart de son poids d'eau au lieu des trois huitièmes.

Des expériences nouvelles de M. Berthier (1) confirment l'existence de l'eau dans le verre phosphorique, et attribuent même à ce verre une quantité d'eau plus considérable. Cette différence peut provenir de ce que j'aurai fait mon expérience avec un acide phosphorique tenu plus longtems à un grand feu, ou de quelque autre circonstance qui m'aura échappé.

Après avoir reconnu que l'eau retenue dans les élémens d'une combinaison, et ensuite abandonnée lorsque cette combinaison elle-même est soumise à l'action du feu, étoit une cause d'erreur dans l'évaluation de leurs proportions, j'ai recherché si les sels qui me servoient à déterminer l'acide et l'alcali que je regardois comme réels, indiquoient effectivement leurs quantités délivrées de toute eau étrangère.

Je devois bien m'attendre à retrouver de l'eau dans les sels qui montrent une forte action sur ce liquide, tels que les sels déliquescens : en effet, j'ai poussé à un grand feu de forge du muriate de chaux dans un creuset de platine; je l'ai exposé ensuite au feu du fourneau de réverbère avec de la limaille de fer; il s'est dégagé

(1) Journal des Mines.

une grande quantité de gaz hydrogène, lequel a donné, par la détonation avec le gaz oxigène, une proportion assez grande d'acide carbonique. Pour s'assurer que le carbone contenu dans ce gaz provenoit uniquement du fer, quoiqu'on en eût choisi un très-doux, on a exposé du muriate de chaux dans une cornue de porcelaine à un très-grand feu; on a laissé tomber le feu; on y a fait glisser du zinc qu'on avoit distillé, et, pour éviter tout soupçon d'humidité, on a rehaussé la chaleur pendant qu'on lutoit un tube à gaz au bec de la cornue : il s'est dégagé une grande quantité de gaz hydrogène qui, par l'analyse avec l'oxigène dans l'eudiomètre au mercure, n'a donné aucun indice d'acide carbonique. Mais dans deux opérations pareilles, la cornue s'est brisée sans que le bec fût obstrué par le métal qui s'étoit sublimé; ce qui a engagé à ne plus employer que le fer pour les autres expériences; celles qui avoient été faites avec le zinc suffisant pour prouver que le carbone qui entroit dans la composition du gaz hydrogène provenoit du fer.

On a soumis à cette épreuve du sulfate de chaux qui avoit perdu par l'action du feu 21,9 pour 100, et on a obtenu une quantité assez considérable de gaz inflammable.

Le sulfate de barite paroissoit devoir être l'un des sels les plus propres à abandonner toute l'eau par l'action d'une forte chaleur : on a pris du sulfate de barite; on l'a poussé au plus grand feu de forge pendant une heure; en sorte que le creuset de Hesse, dans lequel il étoit contenu, étoit tout déformé : on l'a tout de suite introduit dans une cornue de porcelaine avec de la limaille de fer; on a poussé cette cornue au feu de réverbère; il s'est dégagé une quantité remarquable de gaz inflammable. Ce sulfate, ainsi que celui de chaux, étoient en partie convertis en sulfure.

On voit donc que les sels retiennent obstinément de l'eau, quand on les pousse au plus grand feu, et il ne doit pas être surprenant qu'ils puissent fournir de l'hydrogène dans des opérations où, en les traitant avec des métaux, on retire un gaz inflammable; mais on reconnoît facilement que les sels qui ont beaucoup de solubilité dans l'eau, en retiennent une plus grande quantité.

Ainsi, en toute rigueur, on ne peut regarder l'acide indiqué par le poids des élémens d'une combinaison qu'on a poussée au plus grand feu, comme un acide réel et dépourvu de toute eau étrangère : cependant il faut que l'art s'arrête à

un terme que l'on puisse facilement reconnoître; et il est convenable de prendre pour un acide réel celui qui est indiqué par cette épreuve; mais on doit avoir la précaution de se servir, autant qu'il est possible, des combinaisons salines qui, par leur insolubilité, annoncent le moins d'action sur l'eau.

L'action du fer elle-même ne pourroit pas indiquer toute la quantité d'eau latente dans les expériences dont on vient de parler; car elle doit s'arrêter à un terme où elle ne suffit plus pour surmonter les effets de l'affinité qui lui est opposée. Il est réservé à la belle suite d'expériences dont MM Thenard et Gay-Lussac viennent d'enrichir notre science, de faire connoître les quantités de potasse et de soude qui, indépendamment de toute eau, entrent dans les combinaisons salines.

Le but de mes expériences a moins été de chercher des déterminations nouvelles de proportions dans les sels, que de faire connoître les erreurs qui peuvent provenir de l'eau retenue dans les élémens avant leur combinaison : il me reste à faire voir que les nombres que j'ai adoptés pour déterminer la quantité de cette eau, ne peuvent qu'approcher beaucoup de la réalité.

Et d'abord la barite amenée à l'état de liqué-

faction, et tenue dans cet état pendant environ 10 minutes, donne constamment des résultats qui font voir qu'elle retient à-peu-près 9 pour 100 d'eau, dont elle est privée lorsqu'on l'a préparée par le moyen du nitrate de barite.

Ce qui prouve que la quantité d'eau qui est retenue par la potasse qui a été tenue en liquéfaction jusqu'à ce qu'elle s'évapore elle-même, et qu'elle abandonne lorsqu'on expose ses combinaisons à l'action du feu, approche beaucoup de 13,64 sur 100, à laquelle je l'ai fixée, c'est qu'en adoptant ce nombre on obtient pour les déterminations que j'ai adoptées dans ce Mémoire, des nombres très-voisins de ceux qui ont été conclus des analyses les plus exactes, comme le prouvent les tableaux que l'on trouve dans l'excellent Système de Chimie de Thomson.

Ainsi Bucholz donne pour les proportions du muriate de potasse, en faisant abstraction de l'eau de cristallisation, et en rétablissant les nombres indiqués par le muriate d'argent,

66.37	potasse.
33.63	acide muriatique.
100.00	

et ceux que j'ai conclus, sont :

66.66	potasse.
33.34	acide muriatique.
100.00	

On ne trouve pas un accord aussi complet sur la détermination des élémens du sulfate de potasse, parce qu'on s'est servi ordinairement du sulfate de barite pour l'obtenir, et qu'on a adopté des proportions un peu différentes pour les élémens de ce sulfate. Thomson donne, d'après sa propre analyse, pour les parties constituantes du sulfate de potasse, en supprimant l'eau,

56.69	potasse.
43.01	acide sulfurique.
100.00	

et mes expériences faites avec la potasse donnent

58.50	potasse.
41.50	acide sulfurique.
100.00	

Il y a encore moins d'accord entre les déterminations des élémens du nitrate de potasse, qui en effet sont plus difficiles à fixer; cependant on voit que les nombres que j'ai donnés, d'après

les résultats de mes expériences, tiennent à-peu-près le milieu entre les différences.

Les changemens que les observations contenues dans ce Mémoire apportent dans les proportions de plusieurs combinaisons salines dont je m'étois servi pour établir les capacités de saturation des différentes bases alcalines et des acides, obligeroient d'en faire de correspondans dans la détermination de ces capacités ; mais si le principe, que les bases alcalines et les acides conservent des rapports constans de capacité de saturation, me paroît incontestable, je reconnois qu'il y a encore plusieurs proportions à établir ou à vérifier, pour pouvoir représenter ces rapports dans une table à laquelle on puisse donner entière confiance.

NOUVELLES OBSERVATIONS

*Sur les gaz inflammables désignés par les noms d'*hydrogène carburé *et d'*hydrogène oxicarburé.

PAR M. C. L. BERTHOLLET.

JE me suis occupé à différentes reprises des gaz inflammables composés, mais en employant des procédés imparfaits; et quoique d'autres chimistes aient répandu beaucoup de lumière sur leur nature, on conserve encore de l'indécision sur leur composition relative et sur les différentes espèces qu'on en doit distinguer.

Toutefois une connoissance exacte de ces gaz est un objet important, principalement pour l'analyse des substances végétales et animales; mais elle présente de grandes difficultés, et ce n'est que par des observations successives que l'on est parvenu à reconnoître les causes d'erreur dont elle est susceptible.

Je commencerai par marquer les inexactitudes qui se trouvent dans mes recherches précédentes, et que j'ai tâché d'éviter dans celles que je présente.

Dans mon premier Mémoire (1), je soumis à mes expériences le gaz des marais et ceux que l'on retire, par l'action de la chaleur, du charbon, de la soie, du sucre, de l'huile; je déterminai les proportions de gaz oxigène que chaque espèce consomme dans sa détonation, et les quantités d'acide carbonique qui en proviennent; je remarquai que le gaz des marais différoit des autres, en ce qu'il recéloit une proportion considérable d'azote, et que les gaz retirés du charbon par plusieurs opérations présentoient, dans leur analyse, des différences beaucoup plus grandes que ceux qui sont retirés des autres substances : mais, dans ces expériences, je négligeai de prendre la pesanteur spécifique des gaz; en sorte que je ne pouvois en tirer aucune conséquence positive sur leur composition absolue. D'ailleurs, les détonations furent faites sur l'eau; et, quelque précaution que l'on prenne

---

(1) Mém. de l'Acad. des Sc., 1785, *suite des Recherches sur les subst. anim.*, p. 340.

dans ce procédé, on ne peut, ainsi que l'a remarqué Thomson, éviter entièrement l'absorption d'une partie de l'acide carbonique par l'eau, avant qu'on note la diminution de volume, qui est due à la production d'eau, et qui se manifeste lorsqu'on ouvre le robinet inférieur de l'eudiomètre.

A la seconde époque de mes recherches (1), j'eus le projet d'embrasser la considération de tous les gaz inflammables composés, dont quelques-uns avoient été découverts depuis mon premier travail, et de déterminer leurs parties constituantes et les différences de leur composition; mais 1°. j'établis mes calculs sans avoir reconnu moi-même la pesanteur spécifique des gaz, et en me servant de celles qui avoient été déterminées par d'autres chimistes : or, les grandes différences que l'on observe dans ces pesanteurs spécifiques, selon les circonstances de la formation des gaz, ne pouvoient me permettre de mettre de la précision dans mes déterminations. 2°. Je fis entrer dans mes calculs la supposition d'une quantité d'eau qui formoit une partie déterminée du poids de l'acide car-

(1) Mém. de l'Instit. tom. IV.

bonique, et cette supposition ne pouvoit que répandre de l'incertitude sur mes résultats; car en admettant que l'acide carbonique recèle une portion d'eau qui résiste aux moyens hygrométriques, on ne peut cependant la faire entrer dans l'évaluation des élémens des combinaisons gazeuses, et il faut la laisser indéterminée dans les produits des opérations dans lesquelles l'acide carbonique se forme ou se décompose. 3°. J'avois fait encore toutes mes détonations sur l'eau. 4°. Enfin, j'avois négligé l'examen des résidus des détonations, mais je m'étois contenté de les réduire à la plus petite quantité par des détonations successives. Néanmoins j'avois établi qu'il y a des gaz inflammables qui reçoivent de l'oxigène dans leur composition, et qu'il faut distinguer par la dénomination d'*hydrogènes oxicarbonés*, ou plus correctement d'*hydrogènes oxicarburés*. J'avois fait voir qu'on produit artificiellement des gaz de cette espèce en faisant détoner le gaz oléfiant, ou celui qui est retiré de l'huile, avec une proportion d'oxigène insuffisante pour leur entière combustion; et que le gaz retiré du charbon, de même que celui qu'on obtient de la distillation du sucre, étoient de cette espèce. J'avois en conséquence divisé les gaz inflammables

composés en deux espèces : en carburés, qui n'étoient composés que de différentes proportions d'hydrogène et de carbone; et en oxicarburés, qui contenoient outre cela des proportions variables d'oxigène.

Cruikshank avoit publié, peu de tems avant mes dernières recherches, deux Mémoires très-intéressans sur les différentes espèces d'hydrogènes carburés, et sur le gaz oxide de carbone (1) : je ne connus ces recherches que lorsque les miennes furent presque terminées, et je ne pus assez en profiter.

Mais Cruikshank n'admit point d'oxigène dans les différentes espèces d'hydrogènes carburés : cependant il attribua une partie de leur poids à une quantité d'eau, trop grande pour qu'on puisse l'y admettre, ainsi que Henri l'a observé (2).

Depuis lors, Saussure a prouvé (3), par des expériences très-soignées, que le gaz qu'on obtient en faisant passer l'éther et l'alcool par un tube incandescent, au lieu d'être carburé,

(1) Nicholson's journ, vol. 5.

(2) *Ibid.*, vol. 11.

(3) Journ. de phys. tom. 63.

ainsi que je l'avois conclu des expériences des chimistes hollandais, est un gaz oxicarburé qui diffère par ses proportions, selon qu'on le retire de l'une ou de l'autre substance, et ensuite selon les circonstances de l'opération. Thomson a fait voir, dans un Mémoire qui contient beaucoup d'observations intéressantes (1), que le gaz qu'on retire en distillant la tourbe est un gaz oxicarburé dont il a déterminé les élémens. Enfin M. Murrai, après une savante discussion sur les gaz inflammables composés, conclut, dans le Traité qu'il vient de publier (2), que tous ces gaz sont oxicarburés.

J'ai cru devoir revenir sur mes expériences en profitant des observations récentes, pour leur donner plus d'exactitude et de précision, et en les dirigeant principalement vers la solution de ces questions : Les gaz inflammables composés qui sont connus jusqu'à présent, doivent-ils tous être compris dans la classe des gaz hydrogènes oxicarburés, ou bien faut-il maintenir la distinction des gaz hydrogènes carburés et des hydrogènes oxicarburés ? En quoi consiste la

(1) Bibl. brit. tom. 36.
(2) Syst. of chem.

différence qui constitue les variétés de ces gaz ? Je m'arrêterai peu au gaz oléfiant et au gaz oxide de carbone.

Je dois prévenir que les analyses qu'ont occasionnées ces recherches, et dont je néglige plusieurs, ont été exécutées par M. Berard, qui est très-exercé dans ce genre d'expériences, et qui y a apporté le plus grand soin. Chacun des résultats qui sont exposés dans le tableau placé à la fin de ce Mémoire, est le terme moyen de deux expériences auxquelles on s'est borné, lorsqu'elles présentoient un grand accord ; souvent de trois, quelquefois de quatre, lorsque les différences étoient un peu considérables ; et l'on a rejeté celles qui s'éloignoient assez des autres pour autoriser à croire qu'il s'y étoit introduit quelque cause d'erreur.

Les détonations ont été exécutées sur le mercure dans un eudiomètre dont l'armure étoit en fer, et qui étoit exactement fermé au moment de la détonation.

On a fait détoner chaque gaz inflammable avec une proportion de gaz oxigène supérieure à celle que l'on présumoit nécessaire pour l'entière combustion ; mais on a éprouvé que, lorsque le gaz contenoit une proportion considérable de carbone, on ne parvenoit point à des résultats

uniformes, si l'on employoit dans une seule détonation toute la proportion nécessaire de gaz oxigène, et qu'alors une portion plus ou moins grande du gaz inflammable échappoit à la combustion, quoiqu'il y eût une surabondance considérable d'oxigène.

On a donc analysé la plupart de ces gaz en employant la moitié du gaz oxigène dans une première détonation, et l'autre moitié dans une seconde.

Mais pour le gaz inflammable retiré du charbon à la fin de la distillation, on n'a eu besoin que d'une détonation.

Comme le résidu des détonations contenoit plus ou moins d'oxigène, on en a déterminé la quantité, en ajoutant à ce résidu une proportion connue d'oxigène et d'hydrogène, dans laquelle l'hydrogène dominoit, et en procédant à une nouvelle détonation : on s'est servi quelquefois du sulfure hydrogéné de chaux, et quelquefois on a employé les deux moyens.

Je fais précéder le tableau des résultats, du détail des calculs par lesquels ces résultats ont été établis comparativement. On a ramené tous les gaz à la température o, et à la pression atmosphérique de o m. 76 ; on les a supposés tous dans un état d'humidité extrême, parce

qu'ils avoient séjourné sur l'eau avant d'être introduits dans le ballon dont on s'est servi pour prendre leur pesanteur spécifique et avant d'être employés à l'analyse, et on a fait dans les résultats les corrections qu'exigeoit cette considération.

Comme le gaz qu'on obtient du charbon est particulièrement sujet à de grandes variations, c'est celui que j'ai principalement suivi. J'ai donc examiné le gaz retiré du charbon à différentes époques de l'opération et à différens degrés de chaleur. Le gaz a été recueilli successivement et partagé en trois portions, en laissant se perdre une certaine quantité de celui qui se dégageoit entre chacune de ces portions.

La seconde portion de la dernière opération n'a pas été examinée, à cause d'un accident qui l'a fait perdre.

Dans ces deux opérations, on n'a élevé le feu qu'à mesure que le dégagement du gaz se ralentissoit; on a ensuite fait une opération dans laquelle on a, dès le commencement, élevé la chaleur autant qu'on a pu. Enfin, on a décomposé l'eau par le charbon, en la faisant distiller dans un tube de porcelaine qui contenoit du charbon préalablement poussé à un grand degré de chaleur.

Si l'on compare les pesanteurs spécifiques et

les produits de ces différens gaz, tous soumis à la même espèce d'analyse, et tous traités avec le même soin, on ne sera pas surpris des grandes différences qui se trouvent dans les analyses que différens chimistes en ont données, selon l'époque de l'opération où l'on a recueilli les gaz, selon le degré de chaleur, et probablement selon l'état du charbon dont on s'est servi.

J'avois dit (Mém. de l'Inst.) que 100 parties de gaz inflammable retiré sur la fin de l'opération, n'avoient formé que 10 parties d'acide carbonique. J'ai déja prévenu qu'une partie de l'acide carbonique a dû être déguisée dans le procédé dont je me servois; cependant il est possible qu'on en obtienne une quantité encore plus petite. On a analysé la dernière portion de gaz qui s'est dégagé d'une opération, en augmentant la chaleur autant qu'il a été possible, et ce gaz n'a donné que 0,06 de son volume d'acide carbonique.

Si l'on compare la première et la dernière portion qui proviennent de chacune des deux opérations représentées dans le tableau, on voit que la dernière a une pesanteur spécifique moindre; et l'analyse fait voir qu'elle contient beaucoup plus d'hydrogène que la première, et beaucoup moins d'oxigène.

Celui que l'on a obtenu en poussant d'abord la distillation du charbon à un grand feu, se rapproche de celui qu'on a retiré sur la fin des deux opérations ; mais c'est celui qui contient le moins d'oxigène.

Celui qui provient de la décomposition de l'eau par le charbon, contient moins d'hydrogène, quoiqu'il soit à-peu-près de la même pesanteur spécifique ; mais il contient une plus grande proportion d'oxigène.

Il se trouve, dans l'analyse de tous ces gaz, une circonstance qui jette quelque incertitude sur les résultats, et qui demande à être discutée : c'est que quelques précautions qui aient été prises dans les opérations, soit en n'employant que de petites cornues de porcelaine dont l'intérieur étoit verni, et en laissant dégager une assez grande quantité de gaz avant de recueillir celui qui devoit servir, soit en ne recevant le gaz que sur l'eau qui avoit subi récemment l'ébullition, on a toujours trouvé dans le résidu de l'analyse une proportion variable, et quelquefois assez forte d'azote. On a exposé dans un tableau particulier la quantité d'azote que chaque gaz a donnée dans son analyse.

Thomson a aussi reconnu de l'azote dans les gaz inflammables de la tourbe, qu'il a examinés,

et même en quantité plus considérable que dans mes expériences : il a observé que le gaz nitreux produisoit une diminution ; d'où il a conclu que ces gaz se trouvoient mêlés, malgré ses soins, avec de l'air atmosphérique. Il a déterminé la quantité d'air atmosphérique par la diminution qu'éprouvoit le mélange de gaz inflammable et de gaz nitreux, en se servant d'une formule de Dalton; et il a fait la distraction de cette quantité dans la détermination des pesanteurs spécifiques et des produits de l'analyse.

J'ai aussi employé ce moyen sur plusieurs des gaz que j'ai analysés; mais l'indication de la quantité d'azote s'est toujours trouvée inférieure à celle que l'analyse donnoit. J'ai donc cherché un autre moyen : j'ai tâché de séparer l'oxigène par la dissolution de sulfure hydrogéné de chaux ; mais ces gaz inflammables se dissolvent eux-mêmes en proportion considérable dans cette dissolution.

Cependant les gaz inflammables composés qui ont été agités avec une dissolution de sulfure hydrogéné de chaux, n'ont plus produit de diminution dans leur mélange avec le gaz nitreux; d'où l'on est en droit de conclure que la diminution qui a lieu, lorsqu'ils n'ont pas été

soumis à cette opération, est réellement due à un mélange d'air atmosphérique, quelle qu'en soit l'origine.

Il est donc prouvé qu'une partie de l'azote trouvé dans les analyses dont on présente les résultats, provenoit de l'air atmosphérique qui y étoit mêlé; mais l'expérience suivante rend probable qu'une partie de cet azote provient du charbon lui-même.

On a poussé du charbon au plus grand feu de forge; et pendant qu'il étoit encore très-chaud, on l'a jeté promptement dans une petite cornue de porcelaine, avec de l'oxide de mercure, et l'on a placée tout de suite celle-ci dans un fourneau, en faisant plonger son bec dans du mercure pour éviter tout accès d'humidité.

On s'étoit assuré auparavant que l'oxide de mercure qui avoit été préparé avec beaucoup de soin pour cet objet, ne donnoit dans sa décomposition que du gaz oxigène, sans aucun mélange d'azote.

On a poussé le mélange au feu en recevant le gaz dans un grand flacon rempli d'eau qui venoit d'éprouver une longue ébullition; mais après avoir laissé se dégager librement une grande quantité du gaz, celui qui a été retenu dans le flacon a été agité pour absorber l'acide carbo-

nique. Le résidu s'est trouvé du gaz oxigène mêlé avec une proportion assez considérable d'azote. On a répété l'expérience en fracturant les produits, et l'on a observé que c'est la dernière portion qui s'est dégagée, qui contenoit le plus d'azote.

En soumettant à l'analyse la dernière portion du gaz inflammable qui s'est dégagé du charbon par la plus forte chaleur, on a trouvé qu'il contenoit encore de l'azote.

Il paroît vraisemblable, d'après ces expériences, qu'une portion de l'azote qu'on retire provient du charbon même, et que le charbon auquel on a fait subir la plus forte action du feu en retient dans sa composition.

Cependant, comme il étoit prouvé d'une manière plus certaine que l'azote des gaz, soumis aux analyses, étoit dû en partie à un mélange d'air atmosphérique, on a supposé dans les déterminations présentées dans le tableau, qu'il provenoit en entier d'une quantité d'air atmosphérique correspondante à la quantité d'azote donnée par l'analyse, et on en a fait la soustraction.

L'incertitude qui naît de là se réduit à peu de chose; car si l'on établit le calcul sur les données réelles des gaz, tels qu'ils ont été observés, il ne se trouve qu'une très-petite diminution sur la

proportion de l'oxigène, qui est l'objet principal de ces observations.

Je dois remarquer que dans l'opération où l'on a traité le charbon avec l'oxide de mercure, on a obtenu au commencement de l'opération quelques gouttes d'eau, quoique le charbon vînt d'éprouver la plus forte chaleur, et qu'on ne pût soupçonner de l'eau dans l'oxide de mercure. On sait que Landriani et Van Marum avoient fait la même observation avec l'oxide de plomb.

Mes expériences font voir que tous les gaz retirés par le moyen du charbon, dans différentes circonstances, sont des gaz hydrogènes oxicarburés ; que ceux retirés de l'huile et du camphre le sont également.

Saussure a prouvé que les gaz inflammables que l'on obtient de l'alcool et de l'éther, appartiennent aussi aux hydrogènes oxicarburés ; Thomson a trouvé pareillement que le gaz retiré de la tourbe étoit oxicarburé.

Le nombre des épreuves des gaz inflammables obtenus de différentes substances et par différens procédés, me paroît assez grand pour ne pas hésiter à conclure que tous les gaz que l'on a désignés jusqu'à présent par le nom de *carburés*, doivent être considérés comme des hydrogènes oxicarburés, ainsi que l'avoit présumé Murrai.

La grande variété de composition et de pesanteur spécifique que présentent ces gaz, selon les substances dont ils sont tirés, selon le degré de chaleur, et selon d'autres circonstances qu'on ne peut apprécier, ne peut être expliquée par le mélange de quatre espèces constantes, savoir: le gaz hydrogène, le gaz carburé, l'oléfiant, et l'oxide de carbone, comme l'a prétendu Henri. 1°. C'est une supposition absolument gratuite que celle de l'hydrogène pur dans les gaz retirés du charbon et des autres substances végétales et animales. 2°. L'hydrogène carburé n'a pas encore été observé; et lorsque Cruikshank en donnoit l'analyse, il étoit obligé de supposer dans ce gaz une quantité d'eau qui est inadmissible. Pour le gaz oléfiant, on ne peut le supposer dans les gaz qui ont été soumis à une forte chaleur, puisqu'à cette chaleur il se décompose lui-même, ainsi que l'ont observé les chimistes hollandais. Il me paroît donc incontestable que les gaz oxicarburés sont sujets à une variété indéfinie de proportions; cependant le gaz oléfiant paroît se trouver mêlé dans quelques-uns des gaz qui n'ont pas subi une forte chaleur. Ainsi j'ai observé que le gaz retiré de l'huile étoit diminué par le gaz muriatique oxigéné. Cette observation m'engagea à retirer du gaz de l'huile,

au plus petit degré de chaleur; et alors le gaz fut réduit en entier en huile par l'acide muriatique oxigéné, comme le gaz oléfiant retiré par le moyen de l'éther.

Je desirois de faire également l'analyse du gaz oléfiant; mais ce gaz détonne avec tant de violence, si on veut en employer une quantité suffisante pour une bonne analyse, qu'il a fait éclater deux eudiomètres très-forts. Au reste, il suffit de remarquer qu'il se réduit, en le faisant passer dans un tube incandescent, en un gaz analogue à celui qu'on obtient de l'éther, ainsi que l'ont observé les chimistes hollandais, pour ne pas douter qu'il n'entre aussi de l'oxigène dans sa composition.

Je n'entrerai pas dans une nouvelle discussion sur la nature du gaz oxide de carbone, et je me bornerai à quelques observations.

Thomson a examiné, avec sa sagacité ordinaire, l'opinion que j'ai présentée sur ce gaz. A l'observation que j'ai faite, qu'en le supposant composé seulement de carbone et d'oxigène, on admettoit une combinaison d'une légèreté spécifique plus grande que celle du plus léger de ces élémens, il oppose que l'oxide d'azote est plus pesant que le gaz nitreux, quoiqu'il contienne une plus grande proportion de l'élément

le plus léger. Je sais qu'on peut citer beaucoup d'exemples pareils, où la condensation est plus forte dans certaines proportions que dans d'autres proportions où l'action réciproque s'exerce avec moins d'énergie, indépendamment des pesanteurs spécifiques des élémens ; mais jusqu'ici l'oxide de carbone est le seul exemple que l'on puisse citer, où le composé gazeux soit spécifiquement plus léger que *le plus léger* des élémens qui le composent.

Il me paroît très-difficile de dissiper, par l'expérience, l'obscurité qui reste sur cet objet, parce que le gaz oxide de carbone formant beaucoup d'acide carbonique lorsqu'il fait explosion, la petite quantité d'eau qui peut se former, et qui se répand sur une grande surface, échappe à nos moyens d'observation. Cependant, j'ai rendu son existence sensible par l'expérience suivante. On a exposé à une haute chaleur, dans un creuset de platine, du carbonate natif de barite ; on l'a mêlé promptement avec de la limaille de fer bien sèche dans une cornue de porcelaine ; on a poussé le feu, et on a fait détoner le gaz oxide de carbone qu'on a obtenu dans un eudiomètre très-sec et bien transparent. En regardant à travers l'eudiomètre, immédiatement après la détonation, on a vu des vapeurs

assez denses qui en troubloient la transparence, et même de petites gouttes d'eau qui se sont formées sur ses parois, mais qui ont disparu peu après. L'expérience a été répétée trois fois avec le même résultat.

J'ai fait cette expérience avec le gaz oxide de carbone qui doit avoir la plus petite proportion d'hydrogène; car Cruikshank a retiré de l'eau du gaz oxide de carbone formé par le moyen des oxides métalliques et du charbon fortement poussé au feu, en le faisant détoner avec l'oxigène; et même dans la préparation de ce gaz on voit, au commencement de l'opération, se déposer un peu d'eau.

A présent que l'expérience a fait voir que l'eau est retenue très-puissamment dans la plupart des combinaisons, on ne devroit pas repousser la supposition que le carbonate natif de barite en retient une petite quantité.

Je crois donc pouvoir conserver l'opinion que le gaz oxide de carbone doit une partie de ses propriétés à une petite proportion d'hydrogène, que cette proportion y est variable; en sorte qu'à une extrémité de la progression se trouve l'oxide de carbone, formé par le moyen d'un métal et du carbonate natif de barite ou de

chaux, et que l'autre extrémité va se confondre avec le gaz que j'ai formé par une certaine proportion de gaz oléfiant et de gaz oxigène, et enfin avec les gaz hydrogènes oxicarburés.

Toutes les expériences faites sur le charbon prouvent que, dans son état ordinaire, il contient de l'eau, dont une quantité assez considérable passe à la distillation sans être décomposée : une autre partie est sans doute décomposée, et contribue à la formation de l'hydrogène oxicarburé ; mais la très-grande quantité d'hydrogène oxicarburé et la grande proportion d'hydrogène qu'il contient, font voir que toute la quantité de cet hydrogène ne peut venir de l'eau décomposée.

La quantité d'acide carbonique qui accompagne le dégagement de l'hydrogène oxicarburé, va en diminuant à mesure que l'opération avance ; et sur la fin, il n'y en a plus.

On peut regarder comme probable que la formation de l'acide carbonique est due à la décomposition de l'eau, d'autant plus que, si l'on décompose l'eau par le charbon qui a été fortement poussé au feu, il se produit beaucoup d'acide carbonique avec le gaz hydrogène oxicarburé.

Mais le gaz hydrogène oxicarburé qu'on obtient depuis l'époque où il ne se forme plus d'acide

carbonique, a encore de l'oxigène dans sa composition; et il n'est pas probable que l'affinité du charbon n'en retienne plus dans cette substance, lorsque la chaleur ne peut plus en dégager de l'hydrogène oxicarburé.

Je considère donc le charbon ordinaire, en apparence bien sec, comme un composé d'eau, de carbone, d'hydrogène, d'oxigène et d'azote. Par l'action de la chaleur, l'eau diminue et se détruit : la proportion de l'hydrogène, de l'oxigène et de l'azote, diminue aussi; mais lorsqu'on ne peut plus rien dégager du charbon par la simple chaleur, il contient encore une proportion assez considérable d'hydrogène, qui devient sensible lorsqu'on le traite avec un oxide métallique, et sur-tout avec le soufre, et il contient probablement encore de l'oxigène et un peu d'azote.

DÉTAILS DES CALCULS EXÉCUTÉS SUR LE GAZ *A*, PRIS POUR EXEMPLE.

Voici les données qui ont servi de base au calcul.

On a pesé l'air atmosphérique et les gaz parfaitement saturés d'humidité.

On a fait la correction de l'humidité d'après les tables de M. Dalton.

D'après des résultats que Gay-Lussac fera connoître, pour ramener le volume d'un gaz d'une certaine température à zéro, il faut multiplier ce volume par 266.66 divisé par 266,66 augmenté du nombre de degrés d'où l'on part.

A 0°. therm. cent. et 0m.76 barom.

Poids d'un litre	d'air............	1.297 grammes.
	d'oxigène........	1.432
	d'hydrogène......	0.095
	d'acide carbonique	1.972 (1).

L'acide carbonique contient un volume d'oxigène égal au sien, et est composé en poids de

---

(1) D'après Biot et Arrago. Mém. de l'Inst. 1er. sem. 1806.

26 charbon.
74 oxigène.

100

L'eau est composée en poids de

87 oxigène.
13 hydrogène.

100

APPLICATION AU GAZ *A*.

Pesanteur spécifique.

Therm. cent. + 17°.5...barom. 0m.7564.

Poids du ballon plein d'air..... 754.737 grammes.
du ballon vide.......... 749.222.

Therm. cent. + 18°.5...barom. 0m.7560.

Poids du ballon plein de gaz *A*.. 752.195 grammes.

Donc poids de l'air atmosph... 5.515 grammes.
du gaz *A*......... 2.973.

Corrections pour le volume de l'air. A une température de 17°,5 dans la table de Dalton, correspond une colonne de 0m,01493. — Donc 0m,74147 = force élastique de l'air atmosphérique du ballon parfaitement sec; en représentant alors son volume par 1, il devient, lorsque le baromètre est à 0,76 = 0,97562, qui, mul-

tiplié par le coefficient trouvé par Gay-Lussac pour faire la correction de la chaleur, donne pour le volume de l'air

à 0°. therm. cent.... $0^m.76$ barom. sécheresse extrême.
0.91562.

En faisant des corrections semblables sur le volume du gaz *A*, il devient

à 0°. therm. cent.... 0.76 barom. sécheresse extrême.
0.91076,

et un volume égal à celui qu'on a trouvé pour l'air, pèse 2,989 grammes.

Donc pesanteur spécifique gaz $A = 0.54200$
Celle de l'air étant 1.

Mais ce gaz contenoit, d'après l'analyse qu'on en a faite, 14,92 d'air atmosphérique. D'après la formule suivante, donnée par Thomson (1),

$$x = \frac{(A+B)\,C - Aa}{B}$$

dans laquelle dans ce cas

$x =$ la pesanteur spécifique cherchée.
$A = 14.92$............ $a = 1$
$B = 85.08$............ $G = 0.54200$.

(1) Bibl. brit. tom. 36.

La pesanteur spécifique gaz *A* parfaitement pur = 0.46168.

Le litre de gaz *A* à 0°. therm. cent., 0^m.76 barom. pèse.......................... 0.59791 gram.
et 100 litres pèsent.......... 59.791

ANALYSE.

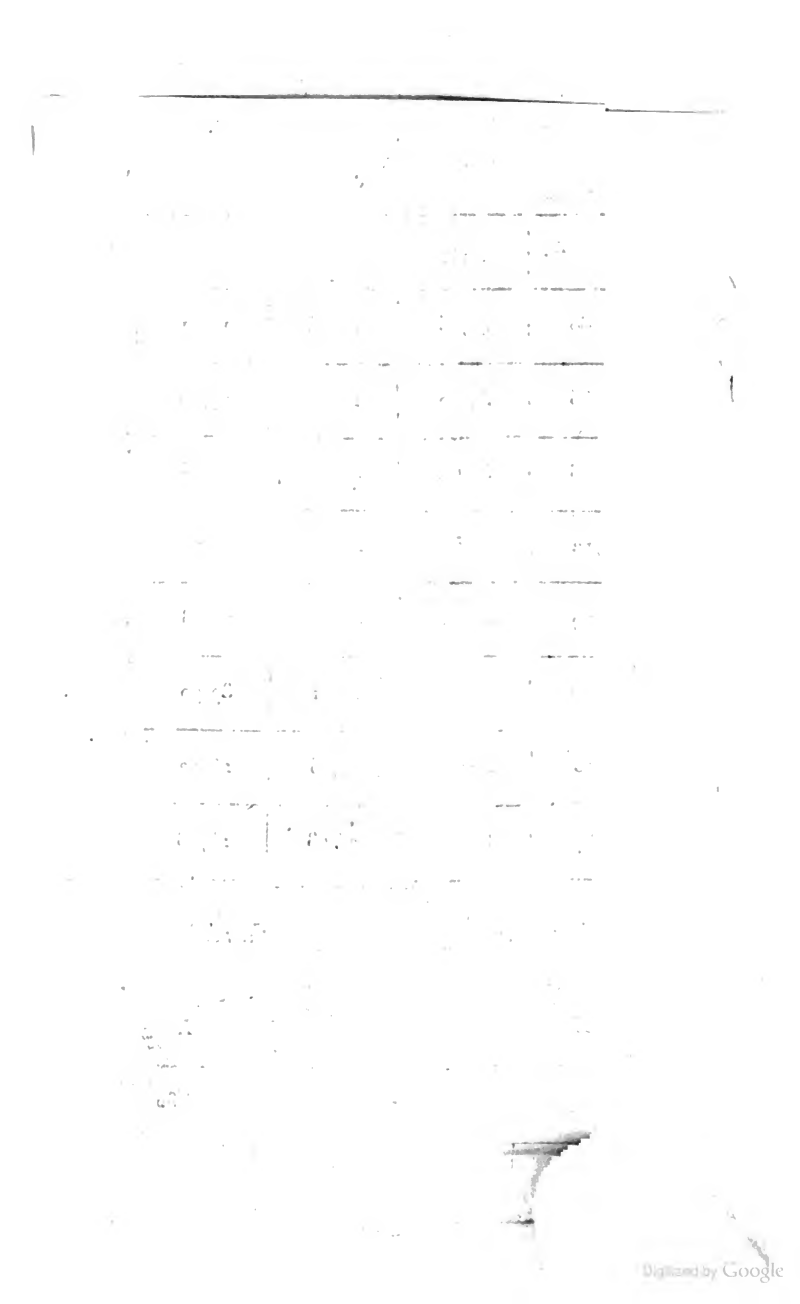
On voit, dans le tableau, que 100 litres de gaz *A* ont formé

	56.22	litres d'acide carbonique
qui pèsent.........	110.809	grammes,
qui contiennent....	28.80	grammes de charbon,
et qui ont consommé.	56.22	litres d'oxigène.

Mais comme, d'après le tableau, 100 litres de gaz ont consommé 80,86 litres d'oxigène, et que d'après les calculs précédens 56,22 litres ont formé de l'acide carbonique, le reste de l'oxigène 24,64 litres aura formé de l'eau avec l'hydrogène du gaz, et aura brûlé

	49.28	litres d'hydrogène
qui pèsent.......	4.68	grammes.

Donc, 100 litres de gaz *A*, ou 59,791 gram., contiennent



C	Retiré du charbon à la fin de la 1re. opération.
D	Retiré du charbon au commencement de la 2e. opération.
E	Retiré du charbon à la fin de la 2e. opération.
F	De la décomposition de l'eau par le charbon déja poussé au feu de forge.
G	Retiré du charbon en poussant tout de suite à un grand feu.
H	Retiré de la décomposition de la vapeur du camphre.
K	Retiré de la décomposition de la vapeur d'huile.

Tableau de la quantité

Azote contenu dans 100 litres de gaz, et d'après lequel on a déterminé la quantité d'air atmosphérique.

28.80	grammes charbon	
4.68		hydrogène.
33.48		

La perte... 26.31 qui se trouve dans cette analyse, doit être attribuée aux élémens de l'eau qui existent dans le gaz hydrogène oxicarburé. En substituant donc à ces 26,31 grammes d'eau ses élémens, on trouve que 59,791 grammes de gaz *A* sont composés de

28.80	grammes de charbon	
8.10		hydrogène
22.89		oxigène
59.79		

ce qui donne pour 100 les proportions indiquées sur le tableau.

EXPÉRIENCES

Sur la production du son dans les vapeurs.

PAR M. BIOT.

Lu à l'Institut le 12 octobre 1807.

LES physiciens ont fait une infinité d'expériences sur la manière dont le son se produit et se propage dans les différens milieux. Ils ont montré qu'il ne se forme pas dans le vide, et qu'il ne s'y propage point : ils ont examiné sa transmission à travers les liquides et les corps solides; mais personne, je crois, n'a jusqu'ici pensé à faire ces expériences dans les vapeurs. Cependant cette recherche est très-propre à piquer la curiosité; car en partant des résultats que l'expérience a fait connoître, relativement à la constitution des vapeurs qui remplissent un espace, et leur appliquant les principes mathématiques sur lesquels on a coutume d'établir les

lois des petites vibrations des fluides élastiques, on voit qu'il ne doit s'y produire absolument aucun son.

En effet, il est prouvé par les expériences de Deluc, de Saussure et de Dalton, que la quantité de vapeur d'eau ou de tout autre liquide qui se forme dans un espace vide, ne dépend que des dimensions de cet espace et de la température; en sorte que si cette vapeur a une force élastique capable de soutenir le manomètre à une certaine hauteur, et que vous la comprimiez lentement de manière à lui faire occuper un espace moindre, la force élastique n'augmentera point par cette compression, comme cela auroit lieu pour un gaz permanent; mais une partie de la vapeur repassera à l'état liquide, sans que le manomètre varie, et il ne restera que celle qui convient aux nouvelles limites dans lesquelles l'espace se trouve réduit. L'inverse arrivera, si l'on étend l'espace au lieu de le diminuer : une nouvelle quantité de vapeur se formera pour le remplir, mais sans aucune variation de la force élastique ni du manomètre. Ces résultats ont été parfaitement établis par les physiciens que je viens de citer, et l'on peut se convaincre aisément de leur exactitude : il suffit d'introduire dans un baromètre une petite quantité d'un liquide

quelconque, et de mesurer la hauteur à laquelle le mercure s'arrête après qu'il s'est abaissé par l'effet de la force élastique de la vapeur qui s'est formée. Si l'on élève ensuite ou si l'on abaisse le niveau extérieur du mercure, la colonne intérieure s'élevera ou s'abaissera dans le tube exactement de la même quantité; et ainsi, selon que l'espace qui reste dans le haut du tube diminuera ou augmentera, une partie de la vapeur se précipitera ou il s'en élevera de nouvelle; mais la température restant la même, la force élastique ne variera point.

Or, maintenant supposons qu'un corps sonore vienne à entrer en vibration dans un pareil milieu, chacune de ses oscillations diminuera l'espace dans un sens, et l'augmentera dans le sens opposé. Ainsi il y aura d'un côté une petite quantité de vapeur qui passera à l'état liquide, et de l'autre une petite quantité de liquide prendra l'état de vapeur. Ces condensations et ces dilatations auront lieu, tout près du corps sonore, dans la très-petite étendue de ses vibrations; mais elles ne se produiront pas au-delà. Ainsi l'ébranlement ne se propagera point dans le reste de la masse fluide, et par conséquent le son ne sera point transmis.

Maintenant supposons que le corps sonore, en comprimant la vapeur par ses vibrations rapides, en dégage mécaniquement une certaine quantité de chaleur. Cette supposition n'est point du tout invraisemblable; car on sait que les vapeurs dégagent beaucoup de chaleur par leur condensation. La vapeur d'eau, par exemple, selon les expériences de Watt, abandonne en se liquéfiant une quantité de chaleur qui seroit capable de porter la masse d'eau liquide qui en résulte à la température de 525° du thermomètre centésimal. En ayant égard à cette circonstance, les effets du corps sonore sur la vapeur ne sont plus les mêmes : les portions qu'il comprime se maintiennent à l'état de fluide élastique, malgré la diminution de l'espace, en vertu de la chaleur dégagée, qui augmente momentanément leur ressort. Au contraire, dans la portion qui se dilate, l'abaissement de la température empêchant une nouvelle vaporisation, y fait diminuer l'élasticité. Les phénomènes qui se produisent près du corps sonore sont donc alors de la même nature que si la vapeur devenoit un gaz permanent. Ce sont des augmentations et des diminutions de ressort, successives et momentanées, dont l'effet se transmet de proche en proche

dans toute la masse fluide, de manière à permettre au son de s'y produire et de s'y propager:

Les expériences sur la production du son dans les vapeurs sont donc propres à décider la question de savoir s'il se dégage réellement de la chaleur dans un milieu aériforme, par l'effet des vibrations des corps sonores, comme nous en voyons se dégager en général par toutes les compressions rapides. On peut ainsi soumettre à l'épreuve, et à une épreuve décisive, l'ingénieuse idée de M. Laplace, par laquelle il a trouvé le moyen d'accorder la théorie mathématique de la propagation du son dans l'air avec les résultats de l'expérience, en ayant égard à la chaleur dégagée ; car si l'effet qu'il suppose n'a pas lieu, les vibrations des corps sonores dans les vapeurs ne doivent absolument y produire aucun son; et si elles en produisent, ce ne peut être que par l'effet unique du dégagement de la chaleur.

Engagé par ce motif, j'ai fait à ce sujet quelques expériences qui ont pleinement réussi : je les ai répétées ensuite d'une manière plus complète, dans le cabinet de physique d'Arcueil, avec mon ami Amédée Berthollet. M. Berthollet et M. Laplace étoient présens à ces expériences,

et ils ont constaté par eux-mêmes les faits que je vais rapporter.

Nous avons pris un ballon de verre dont la capacité étoit de 36 litres : son orifice étoit fermé par un robinet très-bien travaillé, de sorte que l'on y pouvoit faire le vide, et il le conservoit très-exactement. Sur ce premier robinet, on en pouvoit visser un autre; de sorte qu'en versant un liquide dans leur intervalle, et les fermant tous deux, on pouvoit ensuite introduire cette portion de liquide dans l'intérieur du ballon, sans y laisser pénétrer l'air du dehors. Enfin, le corps sonore étoit une petite cloche suspendue dans l'intérieur du ballon par une corde très-mince attachée au robinet inférieur.

On a d'abord fait le vide dans l'intérieur de l'appareil avec la plus grande exactitude, et jusqu'à épuiser même une grande partie de l'eau hygrométrique qui auroit pu se trouver dans le ballon, lequel d'ailleurs étoit très-sec. Alors, en tenant le ballon par le robinet, on a mis la cloche en mouvement, de manière à s'assurer que le battant frappoit très-fortement contre le timbre; et quelque attention qu'on ait pu y mettre, quoiqu'en se plaçant tout près du ballon lui-même, il fut absolument impossible de distinguer aucun son appréciable, de sorte que le

son n'étoit point dû tout sensible dans le vide ; ce qui est d'ailleurs conforme aux expériences de Hawskbèe et de tous les physiciens.

Alors, par le procédé que j'ai décrit, on a introduit dans l'appareil une petite quantité d'eau liquide, qui s'y est en partie vaporisée. Aussitôt le son a commencé à devenir perceptible ; cependant la densité de cette vapeur étoit extrêmement petite, la température n'étant que de 19° du thermomètre centésimal. Pour l'augmenter, on introduisit dans le ballon un excès d'eau liquide, et on le porta dans une étuve à la température de 46° : alors le son devint très-sensible ; on l'entendoit sans se baisser près du ballon ; on l'entendoit même hors de l'étuve à travers la porte : il restoit encore dans le ballon de l'eau à l'état liquide ; ainsi il n'y a pas de doute que le son étoit produit et propagé dans la vapeur d'eau.

Lorsqu'on eut sorti le ballon de l'étuve, sa température baissa promptement ; il dut se précipiter une grande partie de la vapeur qui s'étoit élevée par l'effet de la température ; aussi le son parut-il très sensiblement diminué. Sans rien changer à l'appareil, on y introduisit autant d'alcool qu'on y avoit précédemment introduit d'eau. La pesanteur spécifique de cet alcool

étoit de 0,823, l'eau étant 1. La vapeur résultant de ce mélange avoit nécessairement une densité et une élasticité plus grandes que celles de l'eau à la même température; aussi le son fut-il beaucoup plus sensible; on l'entendoit d'une extrémité à l'autre des salles qui forment le cabinet de physique. Ainsi le son se produit et se propage encore dans la vapeur de l'alcool.

Pour dernière expérience, nous essayâmes la vapeur de l'éther : elle nous intéressoit particulièrement à cause de sa grande force élastique et de sa densité, que l'on sait être fort considérables; deux circonstances qui devoient contribuer à augmenter l'intensité du son. On commença par dessécher le ballon, parce que l'humidité auroit diminué la tension de l'éther; ensuite on y laissa entrer librement l'air atmosphérique, jusqu'à ce qu'il fût en équilibre avec la pression extérieure, qui étoit de 0,7613; et, le portant dans une longue allée du jardin, on observa que le son de la cloche étoit sensible jusqu'à 145^{m} de distance : au-delà de ce terme, il devenoit si foible que la sensation n'en étoit plus suffisamment certaine. La température étoit de 17,75. Ayant mesuré, par cette expérience, l'intensité du son produit dans l'air atmosphérique, on fit de nouveau le vide dans le ballon,

et on y introduisit une assez grande quantité d'éther sulfurique pour qu'il s'en trouvât plus que la température actuelle n'en pouvoit vaporiser. La pesanteur spécifique de cet éther étoit 0,759; la force élastique de sa vapeur, mesurée par l'introduction sous un baromètre purgé d'air, étoit $0^{m},3549$ à la température de 17,75. Le ballon étant ainsi rempli de cette vapeur, on le porta au même lieu que dans l'expérience précédente, et l'on observa que le son étoit sensible jusqu'à la distance de $131^{m},5$; ce qui achève de prouver d'une manière convaincante que le son se produit et se propage dans les vapeurs aussi bien que dans les gaz permanens. Or nous avons prouvé que cela ne peut avoir lieu que par l'effet des variations instantanées de température que les vibrations déterminent. Il en résulte donc évidemment que cette cause est très-réelle, et que, selon la belle remarque faite par M. Laplace, il devient indispensable d'y avoir égard dans la théorie mathématique de la propagation du son; quoique l'on ne puisse pas immédiatement la vérifier par l'application du thermomètre, parce que cet instrument ne doit pas plus être affecté par ces variations de chaleur successives et momentanées, que le baromètre ne l'est par les

variations momentanées de force élastique qui ont lieu dans la production du son, et dont tout le monde s'accorde néanmoins à reconnoître l'existence.

NOTE

Sur la direction des tiges des plantes vers la lumière.

PAR M. DECANDOLLE.

DE tous les phénomènes que présente la vie des végétaux, il en est peu qui paroissent aussi extraordinaires que l'énergie et la constance avec lesquelles leurs tiges se dirigent vers la lumière. Jusqu'ici, non-seulement aucun physiologiste n'a donné l'explication de ce fait, mais même il s'est trouvé des écrivains qui, plus poètes que naturalistes, ont attribué cette direction à quelque espèce d'instinct ou de volonté des végétaux. Je crois pouvoir prouver, en peu de mots, qu'elle est une conséquence simple et nécessaire des lois connues de la végétation. Ce que j'ai à dire à cet égard paroîtra même si élémentaire, que chacun s'étonnera de ne pas l'avoir vu dans tous les livres, et qu'on ne me pardonnera peut-être de l'avoir écrit qu'à raison des divagations auxquelles on s'étoit porté sur ce sujet.

Tout le monde sait qu'on désigne sous le nom d'*étiolement* l'état de blancheur argentée et d'alongement extraordinaire qu'acquièrent les plantes crues dans l'obscurité. Tous ceux qui ont étudié cette maladie savoient déja, et je me suis assuré par des expériences directes, que l'étiolement n'est point une maladie générale, mais un phénomène local. Si l'on expose à la lumière du jour une plante étiolée, elle acquiert en deux jours une couleur verte sensiblement égale à celle des plantes crues en plein jour. Si on n'expose à la lumière qu'une partie de la plante, soit une feuille ou une branche, la partie éclairée acquiert seule de la verdeur. Si on recouvre une place quelconque d'une feuille d'un corps opaque, cette place reste blanche, tandis que le reste devient vert. La blancheur des feuilles intérieures des choux pommés est un étiolement partiel, et il seroit facile d'en citer mille autres exemples. L'étiolement est donc certainement une maladie locale, et non générale.

D'un autre côté, c'est une seconde proposition tout aussi certaine, qu'entre l'étiolement complet et la verdeur complète, il existe tous les degrés possibles d'intermédiaire déterminés par l'intensité de la lumière. C'est ce dont on s'assure facilement en suivant la coloration d'une plante

étiolée qu'on expose au grand jour : elle présente successivement tous les degrés de la verdeur. J'avois déja vu d'une manière particulière le même phénomène, en exposant des plantes étiolées à la lumière des lampes. Dans ces expériences (consignées dans le 1er. vol. des Mémoires des Savans étrangers), j'ai vu non-seulement la coloration arriver graduellement selon la durée de l'exposition à la lumière, mais je me suis assuré qu'une certaine intensité de lumière permanente ne donne jamais aux plantes qu'un certain degré de coloration. Le même fait se présente facilement dans la nature, lorsqu'on examine les plantes crues dans les abris et dans les forêts, lorsqu'on suit l'état des feuilles qui se recouvrent les unes les autres pour former les têtes des choux pommés.

Examinons maintenant l'état d'une plante qui n'est pas éclairée également de tous côtés, comme on le voit dans les forêts, et mieux encore sur les plantes cultivées dans les chambres ou les serres chaudes. La partie de la tige exposée à la moindre lumière doit nécessairement être un peu plus étiolée que l'autre; par conséquent, elle doit s'alonger un peu davantage, tandis que les fibres situées du côté éclairé deviennent, au contraire, un peu plus courtes et plus roides :

mais il est évident que cette inégalité d'alongement entre les fibres des deux côtés opposés ne peut pas avoir lieu sans que l'extrémité de la tige tende à s'incliner du côté des fibres les plus courtes, c'est-à-dire, du côté de la lumière.

On voit donc que, si cette théorie est vraie, l'énergie avec laquelle les plantes se dirigent vers la lumière doit être proportionnée à l'inégalité de la dose de lumière qu'elles reçoivent sur les deux côtés, et à la faculté plus ou moins grande d'étiolement que possède chaque plante ou chaque partie de plante, à raison de sa structure. C'est ce que je vais prouver par des faits, la plupart connus il est vrai, mais qui seront autant de confirmations de mon hypothèse.

1°. Il n'y a que les parties des plantes susceptibles d'étiolement qui possèdent cette tendance à se diriger vers la lumière : c'est ce dont chacun peut s'assurer en examinant dans une serre mal éclairée les branches dirigées vers les croisées. On remarquera que ce sont toujours les jeunes pousses susceptibles d'exhaler du gaz oxigène, qui se dirigent vers la lumière, et que l'énergie de cette direction est plus grande dans les tiges les plus herbacées, où le phénomène de l'étiolement est aussi le plus remarquable. Dans les forêts, on observe souvent les branches ou tiges

ligneuses elles-mêmes tordues pour atteindre une clarière, mais c'est que l'inégale distribution de la lumière a duré plusieurs années; les branches se sont courbées dans leur état de verdeur, et se sont solidifiées en l'état où elles se trouvoient : c'est ce dont je me suis assuré par des mesures directes. Qu'il me soit permis d'observer ici qu'il seroit possible de tirer parti de cette propriété des végétaux, pour former des bois courbes à l'usage des arts, en dirigeant convenablement la lumière autour de certains arbres.

Dans les exemples que je viens de rappeler, on pourroit croire que, si les branches anciennes ne se courbent pas, c'est uniquement à cause de leur dureté : et en effet, il est bien évident que plus la branche sera flexible, plus une même dose d'étiolement partiel la fera courber; mais un exemple frappant va me servir à prouver que, dans les branches les plus flexibles qu'on puisse trouver, la direction vers la lumière n'a point lieu lorsqu'elles manquent de la faculté de décomposer le gaz acide carbonique par la lumière. Cet exemple est la cuscute. Je me suis assuré, par des expériences directes, qu'elle ne se dirige pas vers la lumière; que, mise sous l'eau au soleil, elle n'y décompose pas de gaz acide carbonique, et par conséquent peut s'a-

longer également sur les deux côtés, quoiqu'inégalement éclairée.

Tout le phénomène gît donc dans l'alongement partiel produit par l'étiolement; mais on sait d'ailleurs que l'alongement s'opère principalement dans les vaisseaux, lesquels entraînent pour ainsi dire avec eux le tissu cellulaire. Par conséquent, plus une partie de plante ou une plante aura de vaisseaux, plus elle devra se diriger vers la lumière. Dans les plantes totalement dépourvues de vaisseaux, cette direction doit être à peine sensible, parce que les cellules arrondies croissent toujours à-peu-près également en tous sens; c'est pourquoi cette direction vers la lumière est presque nulle dans les cryptogames, comme certaines algues composées seulement de tissus cellulaires arrondis. Celles des cryptogames qui, comme les mousses, par exemple, sont composées de deux sortes de tissus cellulaires, l'un à cellules arrondies, et l'autre à cellules tubulées, se rapprochent des végétaux vasculaires par ce dernier organe, susceptible de plus ou moins d'alongement, et on y remarque déja une tendance lente et foible vers la lumière. Enfin, les plantes munies de vaisseaux, et dans ces plantes les tiges, qui sont les organes les plus abondans en vaisseaux,

présentent cette tendance de la manière la plus énergique.

Je crois donc avoir prouvé, par la combinaison de ces faits, que le phénomène jusqu'ici inexpliqué, de la direction des tiges vers la lumière, rentre sans peine dans les lois connues de l'étiolement.


Moiry sculp.

Sur le mouvement de la lumière dans les milieux diaphanes.

PAR M. LAPLACE.

LA lumière, en passant de l'air dans un milieu transparent non cristallisé, se réfracte de manière que les sinus de réfraction et d'incidence sont constamment dans le même rapport; mais lorsqu'elle traverse la plupart des cristaux diaphanes, elle présente un singulier phénomène qui fut d'abord observé dans le cristal d'Islande, où il est très-sensible.

Un rayon qui tombe perpendiculairement sur une face d'un rhomboïde naturel de ce cristal, se divise en deux faisceaux: l'un traverse le cristal sans changer de direction; l'autre s'en écarte dans un plan parallèle au plan mené perpendiculairement à la face, par l'axe du cristal, c'est-à-dire, par la ligne qui joint les deux angles solides obtus de ce rhomboïde, et qui, par conséquent, est également inclinée aux côtés de ces angles : le faisceau réfracté s'éloigne de

l'axe, en formant avec lui un plus grand angle que le rayon incident. Nous nommerons *section principale* d'une face naturelle ou artificielle, tout plan mené par cet axe, perpendiculairement à la face. La division du rayon lumineux a généralement lieu relativement à une face quelconque, et quel que soit l'angle d'incidence : une partie suit la loi de la réfraction ordinaire ; l'autre partie suit une loi de réfraction extraordinaire, reconnue par Huyghens, et qui, considérée comme un résultat de l'expérience, peut être mise au rang des plus belles découvertes de ce rare génie. Il y fut conduit par l'ingénieuse manière dont il envisageoit la propagation de la lumière qu'il concevoit formée des ondulations d'un fluide éthéré. Il supposoit dans les milieux diaphanes ordinaires, la vîtesse de ces ondulations plus petite que dans le vide, et la même dans tous les sens ; mais dans le cristal d'Islande, il imaginoit deux espèces d'ondulations : dans l'une, la vîtesse étoit représentée, comme dans les milieux ordinaires, par les rayons d'une sphère dont le centre seroit au point d'incidence du rayon lumineux sur la face du cristal ; dans l'autre, la vîtesse étoit variable et représentée par les rayons d'un ellipsoïde de révolution,

applati à ses pôles, ayant le même centre que la sphère précédente, et dont l'axe de révolution seroit parallèle à l'axe du cristal. Huyghens n'assignoit point la cause de cette variété d'ondulations; et les phénomènes singuliers qu'offre la lumière, en passant d'un cristal dans un autre, et dont nous parlerons ci-après, sont inexplicables dans son hypothèse. Cela joint aux grandes difficultés que présente la théorie des ondes de lumière, est la cause pour laquelle Newton et la plupart des géomètres qui l'ont suivi, n'ont pas justement apprécié la loi qu'Huyghens y avoit attachée. Ainsi cette loi a éprouvé le même sort que les belles lois de Képler, qui furent longtems méconnues, pour avoir été associées à des idées systématiques dont malheureusement ce grand homme a rempli tous ses ouvrages. Cependant Huyghens avoit vérifié sa loi par un grand nombre d'expériences. L'excellent physicien M. Wollaston ayant fait, par un moyen fort ingénieux, diverses expériences sur la double réfraction du cristal d'Islande, il les a trouvées conformes à cette loi remarquable. Enfin M. Malus vient de faire à cet égard, une suite nombreuse d'expériences très-précises sur les faces naturelles et artificielles de ce cristal, et il a constamment observé entre elles et la loi

d'Huyghens, le plus parfait accord : on ne doit donc pas balancer à la mettre au nombre des plus certains comme des plus beaux résultats de la physique. L'analogie et des expériences directes ont fait voir à M. Malus, qu'elle s'étend encore au cristal de roche, et il est extrêmement vraisemblable qu'elle a lieu pour tous les cristaux qui réfractent doublement la lumière. L'axe de l'ellipsoïde qui leur est relatif, doit être déterminé par l'expérience ; et sa position par rapport aux faces naturelles du cristal, peut répandre un grand jour sur la nature des molécules intégrantes des substances cristallisées; car ces molécules doivent, chacune, avoir les mêmes propriétés que le cristal entier.

Voici maintenant un phénomène que la lumière présente, après avoir subi une double réfraction. Si l'on place à une distance quelconque au-dessous d'un cristal, un second cristal de la même matière ou d'une matière différente, et disposé de manière que les sections principales des faces opposées des deux cristaux soient parallèles ; le rayon réfracté, soit ordinairement, soit extraordinairement, par le premier, le sera de la même manière par le second : mais si l'on fait tourner l'un des cristaux, en sorte que les sections principales soient perpendicu-

laires entre elles, alors le rayon réfracté ordinairement par le premier cristal, le sera extraordinairement par le second, et réciproquement. Dans les positions intermédiaires, chaque rayon émergent du premier cristal se divisera à son entrée dans le second cristal, en deux faisceaux dont l'intensité respective, dépendante de l'angle que les sections principales font entre elles, varie suivant une loi qui n'est pas moins intéressante à connoître que celle de la double réfraction. Lorsqu'on eut fait remarquer à Huyghens ce phénomène dans le cristal d'Islande, il convint avec la candeur qui caractérise un ami sincère de la vérité, qu'il étoit inexplicable dans ses hypothèses; ce qui montre combien il est essentiel de les séparer de la loi de réfraction, qu'il en avoit déduite. Ce phénomène indique avec évidence, que la lumière, en traversant les cristaux à double réfraction, reçoit deux modifications diverses en vertu desquelles une partie est rompue *ordinairement*, et l'autre partie est rompue *extraordinairement;* mais ces modifications ne sont point absolues; elles sont relatives à la position du rayon par rapport à l'axe du cristal, puisqu'un rayon rompu *ordinairement* par un cristal, est rompu *extraordinairement* par un autre, si les sections principales de leurs faces opposées sont perpendiculaires entre elles.

Il seroit bien intéressant de rapporter la loi d'Huyghens à des forces attractives et répulsives, ainsi que Newton l'a fait à l'égard de la loi de réfraction ordinaire: il est en effet, très-vraisemblable qu'elle dépend de semblables forces, et je m'en suis assuré par les considérations suivantes qui conduisent à une théorie nouvelle de ce genre de phénomènes.

On sait que le principe de la moindre action a généralement lieu dans le mouvement d'un point qui leur est soumis. En appliquant ce principe à la lumière, on peut faire abstraction de la courbe insensible qu'elle décrit dans son passage du vide dans un milieu diaphane, et supposer son mouvement uniforme, lorsqu'elle y a pénétré d'une quantité sensible. Le principe de la moindre action se réduit donc alors à ce que la lumière parvient d'un point pris au-dehors, à un point pris dans l'intérieur du cristal, de manière que si l'on ajoute le produit de la droite qu'elle décrit au-dehors, par sa vîtesse primitive, au produit de la droite qu'elle décrit au-dedans, par la vîtesse correspondante, la somme soit un *minimum*. Ce principe donne toujours la vîtesse de la lumière dans un milieu diaphane, lorsque la loi de la réfraction est connue; et réciproquement il donne cette loi,

quand on connoît la vîtesse. Mais une condition à remplir dans le cas de la réfraction extraordinaire, est que la vîtesse du rayon lumineux dans le cristal, soit indépendante de la manière dont il y est entré, et ne dépende que de sa position par rapport à l'axe du cristal, c'est-à-dire, de l'angle que ce rayon forme avec une ligne parallèle à l'axe. En effet, si l'on imagine une face artificielle perpendiculaire à l'axe, tous les rayons intérieurs également inclinés à cet axe, le seront également à la face, et seront évidemment soumis aux mêmes forces au sortir du cristal. Tous reprendront leur vîtesse primitive dans le vide; la vîtesse dans l'intérieur est donc pour tous, la même.

En partant de ces données, je parviens aux deux équations différentielles que donne le principe de la moindre action, et dans lesquelles la vîtesse intérieure est une fonction indéterminée de l'angle que le rayon réfracté forme avec l'axe du cristal. J'examine ensuite les deux cas les plus simples auxquels je me borne, parce qu'ils renferment les lois de réfraction, jusqu'à présent observées. Dans le premier cas, le carré de la vîtesse de la lumière est augmenté dans l'intérieur du milieu, d'une quantité constante. On sait que ce cas est celui des milieux diaphanes

ordinaires, et que cette constante exprime l'action du milieu sur la lumière. Les deux équations précédentes montrent qu'alors les rayons incident et réfracté sont dans un même plan perpendiculaire à la surface du milieu, et que les sinus des angles qu'ils forment avec la verticale, sont constamment dans le même rapport.

Après ce premier cas, le plus simple est celui dans lequel l'action du milieu sur la lumière, est égale à une constante, plus un terme proportionnel au carré du cosinus de l'angle que le rayon réfracté forme avec l'axe; car cette action devant être la même de tous les côtés de l'axe, elle ne peut dépendre que des puissances paires du sinus et du cosinus de cet angle. L'expression du carré de la vîtesse intérieure, est alors de la même forme que celle de l'action du milieu. En la substituant dans les équations différentielles du principe de la moindre action, je détermine les formules de réfraction, relatives à ce cas, et je trouve qu'elles sont identiquement celles que donne la loi d'Huyghens; d'où il suit que cette loi satisfait à la fois au principe de la moindre action, et à la condition que la vîtesse intérieure ne dépende que de l'angle formé par l'axe et par le rayon réfracté; ce qui ne laisse aucun lieu de douter qu'elle est due à des forces attractives et

répulsives dont l'action n'est sensible qu'à des distances insensibles. Jusqu'ici cette loi n'étoit qu'un résultat de l'observation, approchant de la vérité, dans les limites des erreurs dont les expériences les plus précises sont encore susceptibles; maintenant on peut la considérer comme une loi rigoureuse, puisqu'elle en remplit toutes les conditions.

Une donnée précieuse pour déterminer la nature des forces dont elle dépend, est l'expression de la vîtesse, qui est égale à une fraction dont le numérateur est l'unité, et dont le dénominateur est le rayon de l'ellipsoïde précédent, suivant lequel la lumière se dirige, la vîtesse dans le vide étant prise pour unité. La vîtesse du rayon *ordinaire* dans le cristal est, comme l'on sait, constante et égale à l'unité divisée par le rapport du sinus de réfraction au sinus d'incidence. Huyghens a reconnu par l'expérience, que ce rapport est à fort peu près représenté par le demi-axe de révolution de l'ellipsoïde; ce qui lie entre elles les deux réfractions ordinaire et extraordinaire. Mais on peut démontrer de la manière suivante, que cette liaison remarquable est un résultat nécessaire de l'action du cristal sur la lumière, et qu'il ne dépend que de la considération qu'un rayon ordinaire se change en

rayon extraordinaire, lorsque l'on change convenablement sa position par rapport à l'axe d'un nouveau cristal. Si ce rayon est perpendiculaire à la face artificielle du cristal coupé perpendiculairement à son axe, il est clair qu'une inclinaison infiniment petite de l'axe sur la face, produite par une section infiniment voisine de la première, suffit pour en faire un rayon extraordinaire. Cette inclinaison ne peut qu'altérer infiniment peu l'action du cristal, et la vîtesse du rayon dans son intérieur; cette vîtesse est donc alors celle du rayon extraordinaire, et par conséquent elle est égale à l'unité divisée par le demi-axe de révolution de l'ellipsoïde. Elle surpasse ainsi généralement celle du rayon extraordinaire, la différence des carrés de ces deux vîtesses étant proportionnelle au carré du sinus de l'angle que l'axe forme avec ce dernier rayon : cette différence représente celle de l'action du cristal sur ces deux espèces de rayons. Elle est la plus grande, lorsque le rayon incident sur une face artificielle menée par l'axe du cristal, est dans un plan perpendiculaire à cet axe : alors la réfraction extraordinaire suit la même loi que la réfraction ordinaire; seulement, le rapport des sinus de réfraction et d'incidence, qui dans le cas de la réfraction ordinaire, est le demi-petit axe de

l'ellipsoïde, est égal au demi-grand axe dans la réfraction extraordinaire.

Suivant Huyghens, la vîtesse du rayon extraordinaire dans le cristal, est exprimée par le rayon même de l'ellipsoïde; son hypothèse ne satisfait donc point au principe de la moindre action; mais il est remarquable qu'elle satisfasse au principe de Fermat, qui consiste en ce que la lumière parvient d'un point pris au-dehors du cristal, à un point pris dans son intérieur, dans le moins de tems possible; car il est visible que ce principe revient à celui de la moindre action, en y renversant l'expression de la vîtesse. Ainsi l'un et l'autre de ces principes conduisent à la loi de la réfraction, découverte par Huyghens, pourvu que dans le principe de Fermat, on prenne avec Huyghens, le rayon de l'ellipsoïde pour représenter la vîtesse, et que, dans le principe de la moindre action, ce rayon représente le tems employé par la lumière à parcourir un espace déterminé pris pour unité. Si les axes de l'ellipsoïde sont égaux entre eux, il devient une sphère, et la réfraction se change en réfraction ordinaire. Ainsi dans ces phénomènes, la nature, en allant du simple au composé, fait succéder les formes elliptiques à la forme circulaire, comme dans les mouvemens et la figure des corps célestes.

L'identité de la loi d'Huyghens avec le principe de Fermat a lieu généralement, quel que soit le sphéroïde qui, dans son hypothèse, représente la vîtesse intérieure. Je fais voir très-simplement que cette identité résulte de la manière ingénieuse dont Huyghens envisage la propagation des ondes de lumière; en sorte que cette manière, quoique très-hypothétique, représente encore toutes les lois de réfraction, qui peuvent être dues à des forces attractives et répulsives; puisque le principe de Fermat donne les mêmes lois que celui de la moindre action, en y renversant l'expression de la vîtesse.

Pour compléter la théorie précédente, je déduis des formules de réfraction, données par le principe de la moindre action, la réflexion de la lumière par les surfaces intérieures des cristaux diaphanes. A leurs surfaces extérieures, elle se réfléchit en faisant l'angle de réflexion égal à l'angle d'incidence; mais aux surfaces intérieures, un rayon, soit ordinaire, soit extraordinaire, se réfléchit en partie, et se divise par cette réflexion, en deux faisceaux dont je détermine les directions respectives. M. Malus a, le premier, rattaché ces réflexions à la loi de réfraction d'Huyghens, et il a fait à cet égard un grand nombre d'expériences. Leur accord re-

marquable avec les résultats du principe de la moindre action, achève de démontrer que tous les phénomènes de la réfraction et de la réflexion de la lumière dans les cristaux, sont le résultat de forces attractives et répulsives.

Descartes est le premier qui ait publié la vraie loi de la réfraction ordinaire, que Képler et d'autres physiciens avoient inutilement cherchée. Huyghens affirme dans sa Dioptrique, qu'il l'a vue présentée sous une autre forme, dans un manuscrit de Snellius, qu'on lui a dit avoir été communiqué à Descartes, et d'où peut-être, ajoute-t-il, ce dernier a tiré le rapport constant des sinus de réfraction et d'incidence. Mais cette réclamation tardive d'Huyghens, en faveur de son compatriote, ne me paroît pas suffisante pour enlever à Descartes, le mérite d'une découverte que personne ne lui a contestée de son vivant. Ce grand géomètre l'a déduite des deux propositions suivantes : l'une, que la vîtesse de la lumière parallèle à la surface d'incidence n'est altérée ni par la réflexion ni par la réfraction; l'autre, que la vîtesse est différente dans les milieux divers, et plus grande dans ceux qui réfractent plus la lumière. Descartes en a conclu que si, dans le passage d'un milieu dans un autre moins réfringent, l'inclinaison du rayon

lumineux est telle que l'expression du sinus de réfraction soit égale ou plus grande que l'unité, alors la réfraction se change en réflexion, les deux angles de réflexion et d'incidence étant égaux. Tous ces résultats sont conformes à la nature, comme Newton l'a fait voir par la théorie des forces attractives; mais les preuves que Descartes en a données sont inexactes, et il est assez remarquable qu'Huyghens et lui soient parvenus, au moyen de théories incertaines ou fausses, aux véritables lois de la réfraction de la lumière. Descartes eut à ce sujet, avec Fermat, une longue querelle que les cartésiens prolongèrent après sa mort, et qui fournit à Fermat l'occasion heureuse d'appliquer sa belle méthode *de maximis et minimis*, aux expressions radicales. En considérant cette matière sous un point de vue métaphysique, il chercha la loi de la réfraction, par le principe que nous avons exposé précédemment, et il fut très-surpris d'arriver à celle de Descartes. Mais ayant trouvé que, pour satisfaire à son principe, la vîtesse de la lumière devoit être plus petite dans les milieux diaphanes que dans le vide, tandis que Descartes la supposoit plus grande; il se confirma dans la pensée que les démonstrations de ce grand géomètre étoient fautives. Maupertuis convaincu

par les raisonnemens de Newton, de la vérité des suppositions de Descartes, reconnut que la fonction qui dans le mouvement de la lumière est un *minimum*, n'est pas, comme Fermat le suppose, la somme des quotiens, mais celle des produits des espaces décrits, par les vîtesses correspondantes. Ce résultat étendu à l'intégrale du produit de l'élément de l'espace, par la vîtesse dans les mouvemens variables, a conduit Euler au principe de la moindre action, que M. de la Grange ensuite a dérivé des lois primordiales du mouvement. L'usage que je fais de ce principe, soit pour reconnoître si la loi de réfraction extraordinaire donnée par Huyghens dépend de forces attractives ou répulsives, et pour l'élever ainsi au rang des lois rigoureuses, soit pour déduire réciproquement l'une de l'autre, les lois de la réfraction et de la vîtesse de la lumière dans les milieux diaphanes, m'a paru mériter l'attention des physiciens et des géomètres.

Voici présentement mon analyse. Abaissons d'un point quelconque de la direction du rayon lumineux dans le vide, une perpendiculaire sur la face du cristal; nommons p cette perpendiculaire, θ l'angle d'incidence du rayon, et ϖ l'angle que sa projection forme avec une droite invariable située dans le plan de la face, et

passant par le point d'incidence du rayon : nommons pareillement p', θ' et ϖ' les mêmes quantités relatives au rayon réfracté : $p+p'$ sera la distance des deux plans parallèles à la face, et passant respectivement par les deux points pris sur les directions des deux rayons incident et réfracté. La distance des deux plans passant respectivement par les mêmes points, perpendiculairement à la face, et parallèlement à la droite invariable, sera

$$p \operatorname{tang} \theta . \sin \varpi + p' \operatorname{tang} \theta' . \sin \varpi' .$$

Enfin la distance des deux plans passant respectivement par les mêmes points, perpendiculairement à la face et à la droite invariable, sera

$$p \operatorname{tang} \theta . \cos \varpi + p' \operatorname{tang} \theta' . \cos \varpi' .$$

Si l'on fait varier les angles θ, ϖ, θ' et ϖ', de manière que les deux points pris sur les directions des rayons, soient fixes ; ces trois distances resteront les mêmes, et l'on aura les deux équations différentielles

$$0 = \frac{p\, d\theta . \sin \varpi}{\cos^2 \theta} + p\, d\varpi . \operatorname{tang} \theta . \cos \varpi$$

$$+ \frac{p'\, d\theta' . \sin \varpi'}{\cos^2 \theta'} + p'\, d\varpi' . \operatorname{tang} \theta' . \cos \varpi'$$

$$0 = \frac{p\, d\theta . \cos \varpi}{\cos^2 \theta} - p\, d\varpi . \operatorname{tang} \theta . \sin \varpi$$

$$+ \frac{p'\, d\theta' . \cos \varpi'}{\cos^2 \theta'} - p'\, d\varpi' . \operatorname{tang} \theta' . \sin \varpi' .$$

Suivant le principe de la moindre action, la fonction $\frac{p}{\cos.\theta}+\frac{p'v}{\cos.\theta'}$, doit être un *minimum*, v étant la vîtesse du rayon dans l'intérieur du cristal, lorsqu'il y a pénétré d'une quantité sensible, sa vîtesse dans le vide étant prise pour unité; car on peut négliger la partie de l'intégrale $\int v ds$, relative à la courbe imperceptible que décrit le rayon à son passage dans le cristal, et dont nous exprimons l'élément par ds. On a donc

$$o=\frac{p\,d\theta.\sin\theta}{\cos^2\theta}+\frac{p'\,v\,d\theta'.\sin\theta'}{\cos^2\theta'}$$

$$+\frac{p'}{\cos\theta'}.\left\{\left(\frac{dv}{d\theta'}\right).d\theta'+\left(\frac{dv}{d\varpi'}\right).d\varpi'\right\}.$$

La première des trois équations différentielles précédentes, multipliée par sin. ϖ, et ajoutée à la seconde multipliée par cos. ϖ, donne

$$\frac{p\,d\theta}{\cos^2\theta}=-\frac{p'\,d\theta'}{\cos^2\theta'}.\cos(\varpi'-\varpi)$$

$$+p'\,d\varpi'.\text{tang}\,\theta'.\sin(\varpi'-\varpi);$$

Cette valeur de $\frac{pd\theta}{\cos^2\theta}$, substituée dans la troisième équation différentielle, donne

$$o=-\frac{d\theta'.\sin\theta}{\cos^2\theta'}.\cos(\varpi'-\varpi)+d\varpi'.\sin\theta.\text{tang}\,\theta'.\sin(\varpi'-\varpi)$$

$$+\frac{v\,d\theta'.\sin\theta'}{\cos^2\theta'}+\frac{d\theta'}{\cos.\theta'}.\left(\frac{dv}{d\theta'}\right)+\frac{d\varpi'}{\cos.\theta'}.\left(\frac{dv}{d\varpi'}\right).$$

En comparant séparément les coefficiens de $d\theta'$ et $d\varpi'$, on aura les deux équations suivantes données par le principe de la moindre action,

$$\sin\theta.\cos(\varpi'-\varpi)=v\sin\theta'+\left(\frac{dv}{d\theta'}\right)\cos\theta';\ldots\ldots(1)$$

$$\sin\theta.\sin\theta'.\sin(\varpi'-\varpi)=-\left(\frac{dv}{d\varpi'}\right);\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

Quand la loi de réfraction est connue, on a les valeurs de θ et de ϖ, en fonctions de θ' et de ϖ'. Ces valeurs substituées dans les deux équations précédentes, donneront la vîtesse v du rayon lumineux, correspondante à cette loi, du moins si la loi de réfraction est un résultat de forces attractives et répulsives. Réciproquement, si la vîtesse v est donnée, on aura au moyen de ces équations, la loi correspondante de la réfraction.

Dans l'intérieur du cristal, la vîtesse ne dépend que des angles formés par la direction du rayon, et par des axes fixes dans l'intérieur du corps. Supposons qu'il n'y ait qu'un axe, et que V soit l'angle formé par cet axe et par la direction du rayon réfracté; v sera fonction de V. Si par l'axe, on mène un plan perpendiculaire à la face du cristal, et que l'on prenne pour la ligne

invariable d'où l'on compte les angles ϖ et ϖ' l'intersection de ce plan avec la face; si de plus on nomme λ l'angle que fait avec la face, un plan perpendiculaire à l'axe, on aura

$$\cos V = \cos\lambda \cos\theta' - \sin\lambda \sin\theta' \cos\varpi';$$

On aura donc, en regardant v comme fonction de cos. V,

$$\left(\frac{dv}{d\theta'}\right) = -\left(\frac{dv}{d.\cos V}\right).\left\{\cos\lambda.\sin\theta' + \sin\lambda.\cos\theta'.\cos\varpi'\right\}$$

$$\left(\frac{dv}{d\varpi'}\right) = \left(\frac{dv}{d.\cos V}\right).\sin\lambda.\sin\theta'.\sin\varpi'.$$

En multipliant l'équation (1) par sin. θ'. sin. ϖ', et en en retranchant l'équation (2) multipliée par cos. ϖ', on aura

$$\sin\theta \sin\varpi = \sin\theta' \sin\varpi'.\left\{v - \cos. V.\left(\frac{dv}{d.\cos V}\right)\right\}; \quad (3)$$

Si l'on multiplie ensuite l'équation (1) par sin. θ', cos. ϖ', et qu'on l'ajoute à l'équation (2) multipliée par sin. ϖ', on aura

$$\sin.\theta.\cos\varpi = \sin\theta'.\cos.\varpi'.\left\{v - \cos. V.\left(\frac{dv}{d.\cos V}\right)\right\}$$
$$- \sin\lambda.\left(\frac{dv}{d.\cos V}\right), \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

Ces deux équations donneront la loi de la réfraction extraordinaire, lorsque v sera donné en fonction de cos. V, et réciproquement. De plus, elles satisferont à la condition que la

vîtesse du rayon lumineux dans l'intérieur du cristal, ne dépende que de sa position par rapport à l'axe du cristal.

Nous observerons ici que non-seulement v doit être fonction de cos. V, mais qu'il ne doit dépendre que des puissances paires de cos. V; car nous avons observé ci-dessus que la vîtesse v est la même pour tous les rayons qui forment avec l'axe, le même angle. Examinons présentement les lois de la réfraction, relatives aux deux expressions les plus simples de la vîtesse.

Premier cas.

Le cas le plus simple de tous, est celui dans lequel la vîtesse v est constante. Les équations (3) et (4) deviennent alors

$$\sin\theta . \sin\varpi = v \sin\theta' . \sin\varpi'$$

$$\sin\theta . \cos\varpi = v \sin\theta' . \cos\varpi'$$

En divisant la première par la seconde, on a

$$\text{tang}\,\varpi = \text{tang}\,\varpi'$$

ce qui montre que les deux rayons incident et réfracté sont dans un même plan perpendiculaire à la face d'incidence. En ajoutant ensemble les carrés des mêmes équations, on a

$$\sin\theta' = \frac{\sin\theta}{v};$$

ce qui donne le rapport constant des sinus de réfraction et d'incidence.

Le cas que nous examinons, est celui des milieux diaphanes ordinaires. On sait qu'alors le carré de la vîtesse de la lumière, est augmenté par l'action du milieu, d'une quantité constante qui mesure la force réfractive de ce milieu, et qui est égale à la différence des carrés des sinus d'incidence et de réfraction, divisée par le carré du sinus de réfraction. (*Voy.* le 1er. chapitre du 10e. livre de la Mécanique céleste.)

Second cas.

Le cas le plus simple après le précédent, est celui dans lequel l'action du milieu est variable et égale à une constante, plus un terme proportionnel au carré du cosinus de l'angle V. Dans ce cas, l'expression du carré de la vîtesse v est de la forme $\beta^2 + \alpha^2 . \cos^2 V$; ce qui donne

$$\left(\frac{dv}{d.\cos V}\right) = \frac{\alpha^2 . \cos V}{v}$$

Les équations (5) et (4) deviennent ainsi

$$\sin\theta \sin\varpi = \frac{\beta^2 . \sin\theta' . \sin\varpi'}{v}$$

$$\sin\theta \cos\varpi = \frac{\beta^2 . \sin\theta' . \cos\varpi'}{v} - \frac{\alpha^2 . \sin\lambda . \cos V}{v}$$

Ces deux équations donnent

$$\left(\sin\theta.\cos\varpi + \frac{\alpha^2.\sin\lambda.\cos V}{v}\right)^2 + \sin^2\theta.\sin^2\varpi = \frac{6^4 \sin^2\theta'}{v^2}$$

En multipliant ensuite la dernière des mêmes équations par sin. λ,. et substituant pour sin. λ. sin. θ'. cos. ϖ', sa valeur cos. λ cos. θ' — cos. V, on a

$$\left\{\sin\lambda.\sin\theta.\cos\varpi + \frac{(6^2 + \alpha^2 \sin^2\lambda).\cos. V}{v}\right\}^2$$
$$= \frac{6^4 \cos^2\lambda.\cos^2\theta}{v^2}.$$

Enfin, en multipliant cette équation par α^2, et en la retranchant de la précédente multipliée par $\beta^2 + \alpha^2$. sin^2. λ; en substituant ensuite au lieu de α^2. cos^2. V, sa valeur $v^2 - \beta^2$ et supposant

$$p = 6^2 + \alpha^2.\sin^2.\lambda$$

on trouve après toutes les réductions

$$v = \frac{6^2.\sqrt{6^2 + \alpha^2}.\cos\theta'}{\sqrt{6^2.p - \sin^2\theta.\left\{6^2\cos^2\varpi + p.\sin^2\varpi\right\}}}$$

L'expression précédente de sin θ. sin ϖ, donne ainsi

$$\tang\theta'.\sin\varpi'. = \frac{\sqrt{6^2 + \alpha^2}.\sin\theta.\sin\varpi}{\sqrt{6^2.p - \sin^2\theta.\left\{6^2.\cos^2\varpi + p.\sin^2\varpi\right\}}}; \quad (5)$$

l'expression de sin θ. cos ϖ, donne en y substituant au lieu de cos V, sa valeur cos λ. cos θ — sin λ. sin θ'. cos ϖ',

$$\tang \theta' . \cos \varpi' = \frac{6^2 . \sqrt{6^2 + \alpha^2} . \ \sin \theta . \cos \varpi}{p . \sqrt{6^2 . p - \sin^2 \theta . \{ 6^2 . \cos^2 \varpi + p . \sin^2 \varpi \}}}$$
$$+ \frac{\alpha^2 . \sin \lambda . \cos \lambda}{p} ; \ldots\ldots\ldots (6)$$

Comparons maintenant ces résultats à ceux que donne la loi d'Huyghens.

Imaginons une face naturelle ou artificielle du cristal, sur laquelle soit tracée l'ellipse *AFE*, dont le centre *C* soit celui d'un ellipsoïde de révolution *AFED*, *CD* étant le demi-axe de révolution, parallèle à l'axe du cristal. Menons par *CD* un plan perpendiculaire à la face, et la coupant suivant la droite *ACE*. Soit *RC* un rayon incident, et menons par *RC*, un plan perpendiculaire à la face, et la coupant suivant la droite *BCK*. Menons encore dans le plan *RCK*, *OC* perpendiculaire à *CR*, et plaçons dans l'angle *OCK*, la droite *OK* perpendiculaire à *OC*, et qui représente la vîtesse de la lumière dans le vide, vîtesse que nous prendrons pour unité. Dans le plan de l'ellipse *AFE*, menons par le point *K*, *KT* perpendiculaire à *CK*. Si maintenant on conçoit un plan mené par *KT*, et tangent au sphéroïde *AFED*, en *I*; la droite *CI* sera la direction du rayon réfracté.

Pour réduire cette construction en analyse, nommons, comme précédemment, θ l'angle

d'incidence du rayon CR; nommons encore ϖ l'angle que la projection CB de ce rayon sur la face du cristal forme avec AC; nommons pareillement θ' l'angle de réfraction du rayon CI, et ϖ' l'angle que la projection de ce rayon sur la face forme avec CE. Soit a le demi-grand axe de l'ellipsoïde, b son demi-axe de révolution, et λ l'angle formé par la face du cristal et par un plan perpendiculaire à l'axe de révolution; cela posé, on trouve les deux équations suivantes:

$$\text{tang}\,\theta'.\sin\varpi' = \frac{a^2 \sin\theta.\sin\varpi}{\sqrt{A - a^2\sin^2\theta.(b^2\cos^2\varpi + A\sin^2\varpi)}}$$

$$\text{tang}\,\theta'.\cos\varpi' = \frac{a^2 b^2.\sin\theta.\cos\varpi}{A.\sqrt{A - a^2\sin^2\theta.(b^2\cos^2\varpi + A\sin^2\varpi)}} + \frac{B}{A};$$

A et B étant donnés par les équations

$$A = b^2 + (a^2 - b^2).\sin^2\lambda;$$

$$B = (a^2 - b^2).\sin\lambda.\cos\lambda.$$

Je ne donne point ici les démonstrations de ces formules auxquelles M. Malus est parvenu d'une manière élégante, et que les géomètres tireront facilement de la construction d'Huyghens: elles ont, comme on le voit par l'inspection seule, une grande analogie avec les équations (5) et (6); mais il est facile de voir qu'elles coïn-

cident entièrement avec elles, en faisant dans les équations (5) et (6)

$$\beta^2 = \frac{1}{a^2}; \quad \alpha^2 = \frac{1}{b^2} - \frac{1}{a^2};$$

ce qui donne

$$v = \frac{\sqrt{b^2 + (a^2 - b^2 \cos^2 V}}{ab}$$

Le rayon de l'ellipsoïde est

$$\frac{ab}{\sqrt{b^2 + (a^2 - b^2).\cos^2 V}}.$$

La vîtesse de la lumière rompue extraordinairement dans l'intérieur du cristal est donc égale à l'unité divisée par ce rayon.

Suivant Huyghens, cette vîtesse est représentée par le rayon même ; ses hypothèses ne satisfont donc point au principe de la moindre action : mais elles satisfont à celui de Fermat ; car ce dernier principe revient à celui de la moindre action, en y renversant l'expression de la vîtesse.

On peut démontrer très-simplement l'identité de ce principe, et de la manière dont Huyghens envisage la réfraction de la lumière. Il établit que toutes les parties d'une onde lumineuse, qui sont dans un plan *CO* perpendiculaire au rayon incident *CR*, parviennent dans le même tems

et suivant des directions parallèles, au plan KI mené par KT tangentiellement au sphéroïde dont C est le centre, et dont les rayons représentent les vîtesses de la lumière dans le cristal. En effet, si l'on prend KO pour unité de tems, d'espace et de vîtesse; le tems employé à parcourir oc parallèle à OK, sera représenté par co, et par conséquent il sera égal à $\frac{cC}{KC}$. Le tems employé à parcourir ci parallèle à CI, sera au tems employé à parcourir CI, et qu'il suppose être égal au tems employé à parcourir KO, c'est-à-dire à l'unité, comme ci est à CI; ce tems est donc égal à $\frac{Kc}{KC}$. En l'ajoutant à $\frac{cC}{KC}$, la somme sera l'unité. Ainsi le point o de l'onde parvient en i, dans le même tems que le point O parvient en K. Menons $o'c'$ infiniment près de oc, et parallèlement à cette ligne : le point o' de l'onde parviendra en i', suivant la ligne brisée $o'c'i'$, dans une unité de tems. Menons présentement les droites $c'o$ et $c'i$, et supposons que le point o parvienne en i suivant la ligne brisée $oc'i$: $c'o'$ étant perpendiculaire à CO, la droite $c'o$ peut être supposée égale à $c'o'$, et les tems employés à les parcourir, peuvent être supposés égaux. De plus, le tems employé à parcourir $c'i$

peut être supposé égal au tems employé à parcourir $c' i'$, parce que le plan $K i'$ touchant en i' le sphéroïde semblable au sphéroïde *AFED*, dont le centre est en c', et dont les dimensions sont diminuées dans la raison de $K c'$ à KC, les deux points i et i' peuvent être supposés à la surface de ce sphéroïde. Selon Huyghens, les vîtesses suivant $c' i$ et $c' i'$ sont proportionnelles à ces lignes ; les tems employés à les parcourir sont donc égaux. Ainsi le tems de la transmission de la lumière suivant la ligne brisée $o c' i$, est égal à l'unité, comme suivant la ligne brisée $o c i$. La différentielle de ces deux tems est donc nulle; ce qui est le principe de Fermat.

Il est clair que ce raisonnement a généralement lieu, quelle que soit la position du point c', et quand il ne seroit pas sur la droite CK, pourvu qu'il soit infiniment près de cette droite, sur la face du cristal : ce raisonnement est d'ailleurs indépendant de la nature du sphéroïde dont les rayons représentent les vîtesses de la lumière.

En renversant l'expression de la vîtesse, le principe de Fermat donne celui de la moindre action ; les lois de réfraction, qui résultent des hypothèses d'Huyghens, sont donc généralement conformes à ce dernier principe, et c'est la

raison pour laquelle ces hypothèses représentent la nature.

Le principe de la moindre action peut servir encore à déterminer les lois de la réflexion de la lumière; car quoique la nature de la force qui fait rejaillir la lumière à la surface des corps soit inconnue, cependant on peut la considérer comme une force répulsive qui rend en sens contraire à la lumière, la vîtesse qu'elle lui fait perdre; de même que l'élasticité restitue aux corps en sens contraire, la vîtesse qu'elle détruit: or on sait que dans ce cas, le principe de la moindre action subsiste toujours. A l'égard d'un rayon lumineux, soit ordinaire, soit extraordinaire, réfléchi par la surface extérieure d'un corps, ce principe se réduit à ce que la lumière parvient d'un point à un autre, par le chemin le plus court de tous ceux qui rencontrent la surface. En effet, la vîtesse de la lumière réfléchie est la même que celle de la lumière directe; et l'on peut établir en principe général, que lorsqu'un rayon lumineux, après avoir éprouvé l'action de tant de forces que l'on voudra, revient dans le vide, il y reprend sa vîtesse primitive. La condition du chemin le plus court donne l'égalité des angles de réflexion et d'incidence, dans un plan perpendiculaire à la sur-

face, ainsi que Ptolémée l'avoit déja remarqué. C'est la loi générale de la réflexion à la surface extérieure des corps.

Mais lorsque la lumière, en entrant dans un cristal, s'est divisée en rayons ordinaire et extraordinaire, une partie de ces rayons est réfléchie par la surface intérieure à leur sortie du cristal. En se réfléchissant, chaque rayon, soit ordinaire, soit extraordinaire, se divise en deux autres; en sorte qu'un rayon solaire, en pénétrant dans le cristal, forme par sa réflexion partielle à la surface de sortie, quatre faisceaux distincts dont nous allons déterminer les directions.

Supposons d'abord les faces d'entrée et de sortie, que nous nommerons *première* et *seconde* face, parallèles. Donnons au cristal une épaisseur insensible, et cependant plus grande que la somme des rayons des sphères d'activité des deux faces. Dans ce cas, on prouvera par le raisonnement qui précède, que les quatre faisceaux réfléchis n'en formeront sensiblement qu'un seul situé dans le plan d'incidence du rayon générateur, et formant avec la première face, l'angle de réflexion égal à l'angle d'incidence. Restituons maintenant au cristal son épaisseur. Il est clair que dans ce cas, les faisceaux réfléchis

après leur sortie par la première face, prendront des directions parallèles à celles qu'ils avoient prises dans le premier cas; ces faisceaux seront donc parallèles entre eux et au plan d'incidence du rayon générateur : seulement, au lieu d'être sensiblement confondus, comme dans le premier cas, ils seront séparés par des distances d'autant plus grandes, que le cristal aura plus d'épaisseur.

Maintenant si l'on considère un rayon quelconque intérieur, sortant en partie par la seconde face, et en partie réfléchi par elle en deux faisceaux, le rayon sorti sera parallèle au rayon générateur; car la lumière, en sortant du cristal, doit prendre une direction parallèle à celle qu'elle avoit en y entrant, puisque les deux faces d'entrée et de sortie étant supposées parallèles, elle éprouve en sortant, l'action des mêmes forces qu'elle avoit éprouvées en entrant, mais en sens contraire. Concevons par la direction du rayon sorti, un plan perpendiculaire à la seconde face; et dans ce plan, imaginons au-dehors du cristal une droite passant par le point de sortie, et formant avec la perpendiculaire à la face, mais du côté opposé à la direction du rayon sorti, le même angle que cette direction : enfin, concevons un rayon solaire

entrant suivant cette droite dans le cristal. Ce rayon se partagera à son entrée, en deux autres qui, au sortir du cristal par la première face, prendront des directions parallèles au rayon solaire avant son entrée par la seconde face : elles seront visiblement parallèles aux directions des deux faisceaux réfléchis; ce qui ne peut avoir lieu qu'autant que les deux rayons dans lesquels se divise le rayon solaire en entrant par la seconde face, se confondent respectivement dans l'intérieur du cristal, avec les directions des deux faisceaux réfléchis. Or, les formules précédentes donnent les directions des rayons dans lesquels le rayon solaire se divise ; elles donneront donc aussi celle des deux faisceaux réfléchis dans l'intérieur du cristal.

Si les deux faces du cristal ne sont pas parallèles, on aura par les mêmes formules, les directions des deux rayons dans lesquels le rayon générateur se divise en pénétrant par la première face. On aura ensuite par ces formules, les directions de chacun de ces rayons à leur sortie par la seconde face ; ensuite la construction précédente donnera les directions dans l'intérieur, des quatre faisceaux réfléchis par cette face; enfin par nos formules, on conclura leurs directions au sortir du cristal par

la première face. On aura donc ainsi tous les phénomènes de la réflexion de la lumière par les surfaces des cristaux diaphanes. On pourroit les déduire directement de l'analyse qui nous a conduits aux formules de la réfraction; mais la méthode qui précède, est beaucoup plus simple.

Sur une propriété de la lumière réfléchie.

PAR M. MALUS.

LORSQU'UN rayon solaire est réfléchi ou réfracté, il conserve en général ses propriétés physiques; et, soumis à de nouvelles épreuves, il se comporte comme s'il émanoit directement du corps lumineux : le prisme, en dispersant les rayons colorés, ne fait que changer leur direction respective, sans altérer leur nature. Il y a cependant des circonstances où l'influence de certains corps imprime aux rayons qu'ils réfléchissent, ou qu'ils réfractent, des caractères et des propriétés qu'ils transportent avec eux, et qui les distinguent essentiellement de la lumière directe.

La propriété de la lumière que je vais décrire est une modification de ce genre. Elle avoit déja été apperçue dans une circonstance particulière de la duplication des images, offerte par le spath calcaire; mais le phénomène qui en résultoit étant attribué aux propriétés de ce cristal,

on ne soupçonnoit pas qu'il pût être produit non-seulement par tous les corps cristallisés qui donnent une double réfraction, mais encore par toutes les autres substances diaphanes solides ou liquides et même par les corps opaques.

Si on reçoit un rayon de lumière perpendiculairement à la face d'un rhomboïde de spath calcaire, ce rayon se divise en deux faisceaux, l'un qui se prolonge dans la direction du rayon incident, et l'autre qui fait avec celui-ci un angle de quelques degrés. Le plan qui passe par ces deux rayons jouit de plusieurs propriétés particulières, et on le nomme plan de la section principale. Il est toujours parallèle à l'axe des molécules intégrantes du cristal et perpendiculaire à la face réfringente naturelle ou artificielle. Lorsque le rayon incident est incliné à la face réfringente il se divise également en deux faisceaux, l'un qui est réfracté suivant la loi ordinaire, et l'autre suivant une loi extraordinaire qui dépend des angles que le rayon incident forme avec la surface réfringente et la section principale. Lorsque la face d'émergence est parallèle à la face d'incidence, les deux rayons émergens sont parallèles au rayon incident, parce que chaque

rayon éprouve aux deux faces opposées le même genre de réfraction.

Si actuellement on reçoit sur un second rhomboïde dont la section principale soit parallèle à celle du premier, les deux rayons qui ont déja traversé celui-ci, ils ne seront plus divisés en deux faisceaux comme l'eussent été des rayons de lumière directe. Le faisceau provenant de la réfraction ordinaire du premier cristal sera réfracté par le second suivant la loi de la réfraction ordinaire, comme si celui-ci avoit perdu la faculté de doubler les images. De même le faisceau provenant de la réfraction extraordinaire du premier cristal sera réfracté par le second suivant la loi de la réfraction extraordinaire.

Si le premier cristal restant immobile on fait tourner le second de manière que la face d'incidence reste parallèle à elle-même, chacun des deux rayons provenant de la réfraction du premier cristal commence à se diviser en deux faisceaux; en sorte, par exemple, qu'une partie du rayon provenant de la réfraction ordinaire, commence à se réfracter extraordinairement, ce qui produit quatre images. Enfin, après un quart de révolution le faisceau provenant de la réfraction ordinaire

du premier cristal est en entier réfracté extraordinairement par le second; et réciproquement, le faisceau provenant de la réfraction extraordinaire du premier cristal est en entier réfracté par le second suivant la loi ordinaire, ce qui réduit de nouveau à deux le nombre des images. Ce phénomène est indépendant des angles d'incidence, puisque dans le mouvement du second cristal les faces réfringentes des deux rhomboïdes conservent entre elles la même inclinaison.

Ainsi le caractère qui distingue la lumière directe de celle qui a été soumise à l'action d'un premier cristal, c'est que l'une a constamment la faculté d'être divisée en deux faisceaux, tandis que dans l'autre cette faculté dépend de l'angle compris entre le plan d'incidence et celui de la section principale.

Cette faculté de changer le caractère de la lumière et de lui imprimer une nouvelle propriété qu'elle transporte avec elle, n'est pas particulière au spath d'Islande; je l'ai retrouvée dans toutes les substances connues qui doublent les images, et ce qu'il y a de remarquable dans ce phénomène c'est qu'il n'est pas nécessaire pour le produire d'employer deux cristaux d'une même espèce. Ainsi le second cristal,

par exemple, pourroit être de carbonate de plomb ou de sulfate de barite : le premier pourroit être un cristal de soufre et le second un cristal de roche. Toutes ces substances se comportent entre elles de la même manière que deux rhomboïdes de spath calcaire. En général cette disposition de la lumière à se réfracter en deux faisceaux ou en un seul, ne dépend que de la position respective de l'axe des molécules intégrantes des cristaux qu'on emploie, quels que soient d'ailleurs leurs principes chimiques et les faces naturelles ou artificielles sur lesquelles s'opère la réfraction. Ce résultat prouve que la modification que la lumière reçoit de ces différens corps est parfaitement identique.

Pour rendre plus sensibles les phénomènes que je viens de décrire, on peut regarder la flamme d'une bougie à travers deux prismes de matières différentes donnant la double réfraction et posés l'un sur l'autre. On aura en général quatre images de la flamme ; mais si on fait tourner lentement un des prismes, autour du rayon visuel comme axe, les quatre images se réduiront à deux, toutes les fois que les sections principales des faces contigues seront parallèles ou rectangulaires. Les deux

images qui disparoissent ne se confondent pas avec les deux autres, on les voit s'éteindre peu-à-peu tandis que les autres augmentent d'intensité. Lorsque les deux sections principales sont parallèles, une des images est formée par des rayons réfractés ordinairement par les deux prismes, et la seconde par des rayons réfractés extraordinairement. Lorsque les deux sections principales sont rectangulaires, une des images est formée par des rayons réfractés ordinairement par le premier cristal, et extraordinairement par le second, et l'autre image par des rayons réfractés extraordinairement par le premier cristal et ordinairement par le second.

Non-seulement tous les cristaux qui doublent les images peuvent donner à la lumière cette faculté d'être réfractée en deux faisceaux ou en un seul, suivant la position du cristal réfringent, mais tous les corps diaphanes solides ou liquides, et les corps opaques eux-mêmes, peuvent imprimer aux molécules lumineuses cette singulière disposition qui sembloit être un des effets de la double réfraction.

Lorsqu'un faisceau de lumière traverse une substance diaphane, une partie des rayons est réfléchie par la surface réfringente, et une

autre partie par la surface d'émergence. La cause de cette réflexion partielle qui a jusqu'ici échappé aux recherches des physiciens, semble avoir, dans plusieurs circonstances, quelque analogie avec les forces qui produisent la double réfraction.

Par exemple, la lumière réfléchie par la surface de l'eau sous un angle de 52°. 45′ avec la verticale, a tous les caractères d'un des faisceaux produits par la double réfraction d'un cristal de spath calcaire dont la section principale seroit parallèle ou perpendiculaire au plan qui passe par le rayon incident et le rayon réfléchi que nous nommerons plan de réflexion.

Si on reçoit ce rayon réfléchi sur un cristal quelconque, ayant la propriété de doubler les images, et dont la section principale soit parallèle au plan de réflexion, il ne sera pas divisé en deux faisceaux comme l'eût été un rayon de lumière directe, mais il sera réfracté tout entier suivant la loi ordinaire, comme si ce cristal avoit perdu la faculté de doubler les images. Si, au contraire, la section principale du cristal est perpendiculaire au plan de réflexion, le rayon réfléchi sera réfracté tout entier suivant la loi extraordinaire. Dans les

positions intermédiaires il sera divisé en deux faisceaux suivant la même loi et dans la même proportion que s'il avoit acquis son nouveau caractère par l'influence de la double réfraction. Le rayon réfléchi par la surface du liquide a donc, dans cette circonstance, tous les caractères d'un rayon ordinaire formé par un cristal dont la section principale seroit perpendiculaire au plan de réflexion.

Pour analyser complètement ce phénomène j'ai disposé verticalement la section principale d'un cristal, et après avoir divisé un rayon lumineux, à l'aide de la double réfraction, j'ai reçu les deux faisceaux qui en provenoient sur la surface de l'eau et sous l'angle de 52°. 45'. Le rayon ordinaire, en se réfractant, a abandonné à la réflexion partielle une partie de ses molécules comme l'eût fait un faisceau de lumière directe, mais le rayon extraordinaire a pénétré en entier le liquide; aucune de ses molécules n'a échappé à la réfraction. Au contraire, quand la section principale du cristal étoit perpendiculaire au plan d'incidence, le rayon extraordinaire produisoit seul une réflexion partielle, et le rayon ordinaire étoit réfracté en entier.

L'angle sous lequel la lumière éprouve cette

modification en se réfléchissant à la surface des corps diaphanes, est variable pour chacun d'eux, il est, en général, plus grand pour les corps qui réfractent davantage la lumière. Au-delà et en deça de cet angle une partie du rayon est plus ou moins modifiée, et d'une manière analogue à ce qui se passe entre deux cristaux dont les sections principales cessent d'être parallèles ou rectangulaires.

Lorsqu'on veut simplement prendre connoissance de ce phénomène sans le mesurer avec exactitude, il faut placer en avant d'une bougie ou le corps diaphane ou le vase contenant le liquide qu'on veut soumettre à l'expérience. On examine à travers un prisme de cristal l'image de la flamme réfléchie à la surface du corps ou du liquide, on voit généralement deux images; mais en tournant le cristal autour du rayon visuel comme axe, on s'apperçoit qu'une des images s'affoiblit à mesure que l'autre augmente d'intensité. Au-delà d'une certaine limite, l'image qui s'étoit affoiblie recommence à augmenter d'intensité aux dépens de la seconde. Il faut saisir à-peu-près le point où l'intensité de lumière est au *minimum*, et rapprocher ou éloigner de la bougie le corps réfléchissant, jusqu'à ce que l'angle d'incidence

soit tel qu'une des deux images disparoisse totalement ; cette distance déterminée, si on continue à faire tourner lentement le cristal, on s'appercevra qu'une des deux images s'éteindra alternativement à chaque quart de révolution.

Le phénomène que nous avons remarqué dans les rayons qui se réfléchissent sous un certain angle à la surface d'un corps diaphane, a lieu aussi sous un autre angle dans les faisceaux réfléchis intérieurement par la surface d'émergence, et le sinus du premier angle est au sinus du second, dans le même rapport que les sinus d'incidence et de réfraction ; ainsi, en supposant la face d'incidence et la face d'émergence parallèles, et l'angle d'incidence tel que le rayon réfléchi à la première surface présente le phénomène que nous avons décrit, le rayon réfléchi à la seconde surface sera modifié de la même manière. Si le rayon incident est tel que toutes ses molécules échappent à la réflexion partielle en traversant la face d'entrée, elles y échapperont de même en traversant la face de sortie. Cette nouvelle propriété de la lumière offre un moyen de mesurer d'une manière précise la quantité de rayons absorbés à la surface des corps diaphanes,

problême que la réflexion partielle rendoit presque impossible à résoudre.

Lorsqu'un corps, qui donne la double réfraction, réfléchit la lumière à sa première surface, il se comporte comme une substance diaphane ordinaire. La lumière réfléchie sous un certain angle d'incidence acquiert la propriété que j'ai décrite ; et cet angle est indépendant de la position de la section principale qui n'influe que sur la double réfraction, ou sur les réflexions qui ont lieu dans l'intérieur du cristal.

En effet, les rayons qui se réfléchissent intérieurement à la seconde surface, présentent des phénomènes particuliers qui dépendent à la fois des forces réfringentes, et des propriétés de la lumière réfléchie que j'ai déja exposées.

Lorsqu'un faisceau lumineux a été divisé en deux rayons à la première surface d'un rhomboïde de spath calcaire ; ces deux rayons sortent par la seconde face en deux faisceaux parallèles au rayon incident, parce que chacun d'eux éprouve, à cette face, le même genre de réfraction qu'à la première. Il n'en est pas de même de la lumière réfléchie. Quoique le rayon réfracté ordinairement à la première face,

soit réfracté ordinairement à la seconde, il est néanmoins réfléchi à cette surface en deux faisceaux, l'un ordinaire, l'autre extraordinaire. De même le rayon réfracté extraordinairement se réfléchit en deux autres; en sorte qu'il y a quatre rayons réfléchis, tandis qu'il n'y en a que deux émergens. Ces quatre rayons revenant à la première face du cristal en sortent par quatre faisceaux parallèles, qui font, avec cette surface, mais en sens contraire, le même angle que le rayon incident, et qui sont parallèles au plan d'incidence. Pour lier ce genre de réflexion à celui de la double réfraction, il faut concevoir, par les deux points d'émergence de la seconde face, deux rayons incidens, faisant, avec cette surface, mais en sens contraire, le même angle que les rayons émergens. Ces deux rayons, par leur réfraction à travers le cristal, produiront quatre faisceaux qui suivront exactement la route des rayons réfléchis. Ainsi, la loi de la double réfraction étant connue, celle de la double réflexion peut s'en déduire facilement.

Nous allons passer actuellement au genre de phénomène qui fait l'objet de ce Mémoire, et qui est relatif non à la loi suivant laquelle se dirigent les rayons, mais à la quantité et

aux propriétés de la lumière qu'ils contiennent.

Supposons l'angle d'incidence constant et le cristal posé horisontalement. Si on fait tourner le rhomboïde autour de la verticale de manière à rapprocher sa section principale du rayon incident, on voit diminuer peu-à-peu l'intensité du rayon ordinaire réfléchi extraordinairement, et du rayon extraordinaire réfléchi ordinairement. Enfin, lorsque le plan de la section principale passe par le rayon incident, ces deux rayons réfléchis disparoissent totalement, et il ne reste que le rayon ordinaire réfléchi ordinairement, et le rayon extraordinaire réfléchi extraordinairement. Ce dernier a néanmoins une intensité beaucoup moindre que le premier.

Si actuellement le rayon incident continuant à être compris dans la section principale, on augmente ou on diminue l'angle d'incidence, jusqu'à ce qu'il soit égal à 56°.30′, alors le dernier rayon réfléchi disparoît totalement, et il ne reste que celui qui a été réfracté ordinairement et réfléchi ordinairement. Au-delà et en deça de cet angle, le rayon extraordinaire réfléchi extraordinairement, reparoît avec d'autant plus d'intensité qu'on s'éloigne davantage de cette limite. L'angle

d'incidence dont je viens de parler est celui sous lequel un rayon réfléchi à la première surface, auroit acquis la propriété de se diviser en deux faisceaux ou en un seul, comme cela à lieu à la surface de tout autre corps diaphane. Le phénomène précédent se lie facilement à l'expérience dans laquelle nous avons pris l'eau pour exemple; car si on fait tomber sur la surface du rhomboïde et sous l'angle d'environ 56°.30', un rayon disposé à ne se réfracter qu'en un seul faisceau extraordinaire, ce rayon ne produit pas de réflexion partielle à la première surface, ce qui semble expliquer pourquoi il n'en produit pas à la seconde.

Cependant, il n'en est pas de même lorsque le plan d'incidence fait un angle sensible avec la section principale. Si on fait tomber dans ce plan et sous l'angle d'environ 56°.30', le rayon dont nous venons de parler, il se comporte à la première surface comme dans le cas précédent; il la traverse sans se réfléchir, mais à la seconde surface il est réfléchi en deux faisceaux qui parviennent à leur *maximum* d'intensité lorsque le plan d'incidence est perpendiculaire à la section principale.

On sent que la lumière réfléchie à la seconde face ne se comporte pas ici comme dans le cas précédent, parce que dans la première expérience le rayon incident réfracté et réfléchi est toujours dans un même plan, au lieu que dans le dernier cas la force répulsive qui produit la réfraction extraordinaire, détourne la lumière du plan d'incidence, en sorte qu'elle cesse d'être dans les mêmes circonstances par rapport aux forces qui agissent sur elle.

Si on examine la lumière qui provient de la réflexion partielle des corps opaques, tels que le marbre noir, le bois d'ébène, etc., on trouve également un angle pour lequel cette lumière jouit des propriétés de celle qui a traversé un cristal de spath d'Islande. Les substances métalliques polies sont les seules qui ne semblent pas susceptibles de fournir ce phénomène, mais si elles n'impriment pas aux rayons lumineux cette disposition particulière, elles ne l'altèrent pas lorsque la lumière l'a déja acquise par l'influence d'un autre corps.

Cette propriété se conserve aussi dans les faisceaux qui traversent les corps qui réfractent simplement la lumière.

J'exposerai dans la seconde partie de ce Mémoire les circonstances, où à l'aide de la

réflexion, sur les miroirs métalliques, on peut changer la disposition mutuelle des molécules d'un même rayon ordinaire ou extraordinaire, de manière que les unes se réfractent toujours ordinairement, tandis que les autres se réfractent extraordinairement. L'examen de ces diverses circonstances nous conduira à la loi de ces phénomènes, qui dépend d'une propriété générale des forces répulsives qui agissent sur la lumière.

MÉMOIRE

Sur le rapport qui existe entre l'oxidation des métaux et leur capacité de saturation pour les acides.

Par M. Gay-Lussac.

Lu à l'Institut le 5 décembre 1808 (1).

On sait depuis longtems qu'il y a des métaux qui en précipitent d'autres de leurs dissolutions acides à l'état métallique. Bergman avoit remarqué, en s'exprimant d'après la théorie chimique alors adoptée, que le phlogistique du métal précipitant se portoit sur le métal précipité, et MM. Sylvester et Grothuss ont, de plus, fait voir, qu'une fois que la précipitation est commencée par une affinité chimique, elle peut continuer par un procédé

---

(1) Ce Mémoire avoit été présenté par extrait à la Société philomatique, le 14 mai 1808, et inséré dans son Bulletin.

purement galvanique. Néanmoins, les principaux phénomènes qui accompagnent cette précipitation ont échappé à l'attention des chimistes. On ignore particulièrement le rapport qui existe entre la quantité du métal précipité et celle du métal précipitant, et, par suite, les conséquences importantes qui en dérivent. Je me propose de déterminer ce rapport, et de prouver que la quantité d'acide que les divers métaux exigent pour se saturer, est en raison directe de la quantité d'oxigène qu'ils renferment. Je suis parvenu à ce principe, non par la comparaison des proportions connues des sels métalliques, qui sont en général trop peu exactes pour qu'on puisse y reconnoître quelque loi, mais en observant la précipitation mutuelle des métaux de leurs dissolutions acides.

Lorsqu'on précipite, en effet, une dissolution d'acétate de plomb par une lame de zinc, il se forme une belle végétation connue sous le nom d'arbre de Saturne, et qui est due à la réduction du plomb par un procédé galvanique. On obtient, en même tems, une dissolution d'acétate de zinc, aussi neutre que l'étoit celle de plomb, et entièrement exempte de ce dernier métal. Il ne se dégage point,

ou presque point d'hydrogène pendant la précipitation ; ce qui prouve que tout l'oxigène nécessaire au zinc, pour se dissoudre et saturer l'acide, lui a été fourni par le plomb.

Si on met dans une dissolution de sulfate de cuivre, légèrement acide, de la tournure de fer bien décapée, et en grande proportion ; le cuivre est précipité presqu'instantanément ; la température s'élève beaucoup, et il ne se dégage aucun gaz. Le sulfate de fer qu'on obtient est celui dans lequel l'oxide est au *minimum*, et son acidité est exactement la même que celle du sulfate de cuivre employé.

On obtient des résultats semblables en décomposant l'acétate de cuivre par le plomb, sur-tout à l'aide de la chaleur. Mais puisque le zinc précipite le plomb de sa dissolution acétique, il faut en conclure qu'il précipiteroit aussi le cuivre de sa combinaison avec l'acide acétique. L'expérience est ici parfaitement d'accord avec la théorie.

On sait avec quelle facilité le cuivre précipite l'argent de sa dissolution nitrique. Tout l'oxigène dont il a besoin pour se dissoudre lui est fourni par l'oxide d'argent ; car il ne se dégage aucun gaz et l'acidité ne change pas.

Il en est encore de même du cuivre à l'égard

du nitrate de mercure, et du cobalt à l'égard du nitrate d'argent. Dans ces derniers exemples, comme dans les précédens, le métal précipitant trouve dans l'oxide du métal qu'il précipite tout l'oxigène qui lui est nécessaire pour s'oxider, et neutraliser au même degré l'acide de la dissolution.

Ces faits qui me paroissent incontestables, conduisent naturellement au principe que j'ai énoncé, savoir; que l'acide dans les sels métalliques est directement proportionnel à l'oxigène dans leurs oxides. Car puisque le métal précipitant trouve dans celui qui est précipité tout l'oxigène dont il a besoin pour s'oxider, et neutraliser au même degré l'acide de la dissolution, il s'ensuit que la quantité d'oxigène dans chaque oxide reste la même, et que par conséquent il se dissout d'autant moins du métal précipitant qu'il a plus d'affinité pour l'oxigène. Ainsi, si l'on suppose deux métaux dont l'un prenne deux fois plus d'oxigène que l'autre, il se dissoudra deux fois plus du second que du premier, pour neutraliser la même quantité d'acide.

Il est donc prouvé que lorsque le zinc, le fer, le plomb, le cuivre, l'argent, le cobalt et le mercure se précipitent de leurs dissolu-

tions à l'état métallique, le métal précipitant trouve dans celui qui est précipité tout l'oxigène nécessaire pour s'oxider, et neutraliser au même degré l'acide de la dissolution. Les autres métaux doivent aussi jouir de la même propriété, mais il y a quelques circonstances que je vais faire connoître qui la rendent difficile à constater.

Si l'on précipite le muriate d'antimoine par le zinc, on obtient un effet composé. Ce sel étant avec un très-grand excès d'acide, et le muriate de zinc pouvant être presqu'à l'état neutre, il arrive qu'en même tems que le zinc enlève l'oxigène à l'antimoine, il décompose l'eau et produit par conséquent du gaz hydrogène. Il peut se faire aussi que le sel à précipiter soit neutre, et que celui qu'on doit obtenir ne jouisse point de cette propriété : dans ce cas, le métal précipité est mêlé de plus ou moins d'oxide. Enfin, le métal précipitant peut exercer une action très-puissante sur l'acide de la dissolution, le décomposer et donner un produit compliqué. C'est ce qui arrive lorsqu'on précipite par le zinc le nitrate de cuivre (1) : une partie de ce métal décompose

(1) Vauquelin, Annales de chimie, tom. 28, pag. 45.

une partie d'acide, et l'oxide qui en résulte précipite de l'oxide de cuivre qui se mêle au cuivre métallique. Mais ces faits particuliers ne sont point opposés au principe que j'ai établi, et on pourroit en donner une explication très-satisfaisante.

Les oxides que j'ai considérés jusqu'à présent, sont, en général, ceux que M. Proust à nommés *oxides au minimum*, et on peut demander si ceux qui sont *au maximum* jouissent des mêmes propriétés ; c'est-à-dire, si leur capacité de saturation pour les acides est proportionnelle à la quantité d'oxigène qu'ils renferment.

Il semble qu'on ne devroit avoir aucun doute à cet égard ; car rien n'indique *a priori* si les oxides qu'on regarde comme étant au *minimum* sont effectivement tels ; et quand même ils seroient au *minimum* ou au *maximum*, relativement aux moyens chimiques qu'on emploie pour les produire, il ne s'ensuit pas qu'ils représenteroient des degrés correspondans d'oxidation. Mais sans entrer dans des discussions qui deviendroient peut-être étrangères à mon objet, je peux citer des faits qui donnent beaucoup de généralité au principe que j'ai établi. Ces faits ne seront cependant pas très-

nombreux; car presque tous les métaux, quand ils sont très-oxidés, forment des sels avec un plus ou moins grand excès d'acide qui est étranger à la saturation, et qui n'a d'autre effet que de surmonter la cohésion de l'oxide et d'empêcher sa précipitation.

On peut prouver d'abord que les métaux très-oxidés prennent plus d'acide que ceux qui le sont moins. M. Proust a observé que le mercure tenu pendant quelque tems dans une dissolution de sublimé corrosif, se change en muriate doux, et MM. Fourcroy et Thenard ont trouvé par l'analyse de ces deux sels mercuriels, que le premier contient plus d'acide que le second. De même lorsqu'on expose à l'air le muriate blanc de cuivre, il se change en muriate vert et en oxide retenant un peu d'acide; preuve évidente que le cuivre prend plus d'acide à mesure qu'il est plus oxidé. Mais ce n'est pas assez de savoir que les métaux très-oxidés prennent plus d'acide que ceux qui le sont moins; il s'agit de faire voir qu'ils en prennent précisément dans le rapport de leur oxidation.

En réitérant plusieurs fois la distillation du mercure avec son muriate oxidé, tout le sel se change en muriate doux, et il ne se dégage

ni acide, ni gaz oxigène. Il est donc évident qu'il y a dans le muriate oxidé et dans le muriate doux des quantités d'acide proportionnelles aux quantités d'oxigène dans le mercure. L'analyse de ces deux sels conduit aussi à la même conclusion. MM. Fourcroy et Thenard ont trouvé (1) que le muriate oxidé contient 73 parties de mercure et 20 d'acide, et le muriate doux 11,6 d'acide et 83 de mercure. Ils ont trouvé de plus que l'oxide rouge contient deux fois plus d'oxigène que l'oxide noir; de sorte qu'en faisant le calcul pour ramener le métal au même poids dans l'une et l'autre analyse, on voit que l'acide dans le sublimé et le muriate doux est dans le même rapport que l'oxigène dans les oxides de chaque sel. En comparant sous le même point de vue les analyses des muriates de cuivre, données par M. Proust et par M. Chenevix, on parvient encore aux mêmes résultats.

Ainsi je crois qu'on peut rigoureusement conclure de ces faits, que l'acide dans les sels est exactement proportionnel à l'oxigène des oxides (2).

---

(1) Journ. de l'Ecole Polyt., tom. 6, pag. 338.

(2) Il est très-remarquable que l'acide étant proportionnel

On voit déja, comme conséquence de ce principe, qu'en décomposant un sel métallique neutre, par un métal susceptible de former aussi un sel neutre, il ne doit se dégager ni oxigène, ni acide, attendu que l'un et l'autre sont dans un rapport convenable pour former un sel neutre avec le métal décomposant.

Mais le résultat le plus important qu'on puisse tirer du principe, que l'acide dans les sels est proportionnel à l'oxigène, est un moyen très-simple de déterminer les proportions de tous les sels métalliques. En exceptant les proportions des sels insolubles, celles de tous les autres présentent une incertitude plus ou moins grande, et il seroit utile de la faire disparoître en faisant dépendre les proportions d'acide des sels métalliques de celles de l'oxigène renfermé dans leurs oxides. Il suffit, en effet, de connoître les divers degrés d'oxidation des métaux

---

à l'oxigène de l'oxide, celui-ci ne suive point le rapport de l'oxigène lorsque l'acide passe du premier degré d'acidification au second. Un sulfite, celui de plomb, par exemple, prendroit plus d'acide si le métal s'oxidoit davantage ; mais il ne prendroit pas plus d'oxide si l'acide passoit à l'état d'acide sulfurique. J'ignore à quoi tient cette différence.

pour en conclure les quantités relatives d'acide dont ils ont besoin pour se saturer ; et pour en avoir les quantités absolues, il suffit de connoître les proportions d'un sel dans chaque genre.

Je prendrai pour premier exemple les muriates, et je supposerai en balançant les expériences de plusieurs chimistes avec les miennes, que le muriate d'argent contienne

Argent.	100,00.
Oxigène.	7,60.
Acide.	25,73.

D'un autre côté,

100 de cuivre prennent	24,57 d'oxigène.	d'après mes expériences.
Zinc.	24,41	
Plomb.	7,29	M. Berthier.
Mercure au *minimum*.	4,16.	MM. Fourcroy et Thenard.
Mercure au *maximum*.	8,21.	

En admettant ces données et le principe, que les capacités des métaux pour les acides sont proportionnelles à la quantité d'oxigène qu'ils renferment, on trouve les proportions suivantes pour les muriates privés d'eau.

Muriate de plomb.	100,00 plomb.
	7,29 oxigène.
	24,68 acide.

M. Kirwan a trouvé pour ce sel 24,02 d'acide. Si on calcule la proportion de ce dernier, d'après l'analyse du sulfate de plomb par M. Berthier, et d'après le rapport des capacités de l'acide muriatique et de l'acide sulfurique déduit de l'analyse du sulfate et du muriate de barite, par le même chimiste, on trouve 24,55; ce qui s'accorde très-exactement avec le nombre 24,68 que je viens de donner.

Muriate de cuivre.......	100,00	cuivre.
	24,57	oxigène.
	83,18	acide.

Au lieu de ce dernier nombre M. Proust a trouvé 74,74.

Muriate blanc de cuivre..	100,00	cuivre.
	12,28	oxigène.
	41,59	acide.

MM. Proust et Chenevix ont trouvé 39,5.

Muriate de mercure.....	100,00	mercure.
(Mercure doux.).......	4,16	oxigène.
	14,08	acide.

MM. Fourcroy et Thenard ont trouvé 13,97.

Muriate oxidé de mercure	100,00	mercure.
(Sublimé corrosif.).......	8,21	oxigène.
	28,16	acide.

Les mêmes chimistes ont trouvé 27,39.

En partant des proportions du sulfate de plomb, données par M. Berthier, on trouve facilement celles des autres sulfates.

Sulfate de plomb, d'après M. Berthier.............	100,00	plomb.
	7,29	oxigène.
	37,71	acide.

Sulfate de cuivre........	100,00	cuivre.
	24,57	oxigène.
	127,09	acide.

M. Proust a trouvé 128,46.

Sulfate de zinc.........	100,00	zinc.
	24,41	oxigène.
	126,26	acide.

M. Tennant a trouvé 124,41.

Si on vouloit déterminer par l'expérience les proportions des sulfites, on éprouveroit de grandes difficultés, parce qu'ils se changent très-aisément en sulfates; mais on peut les conclure de celles de ces derniers sels.

J'ai prouvé (*Mém. de la Société d'Arcueil*), que l'acide sulfurique peut être réduit par la chaleur en deux parties en volume de gaz sulfureux et une de gaz oxigène. On sait de plus qu'un sulfite se change en sulfate, sans

que la neutralité change. Par conséquent, la capacité de l'acide sulfureux est à celle de l'acide sulfurique, comme le poids de deux parties de gaz sulfureux, plus une de gaz oxigène est à celui de deux parties de gaz sulfureux; c'est-à-dire, en adoptant la pesanteur spécifique du gaz oxigène par Lavoisier, et celle du gaz sulfureux par M. Kirwan :: 2,583 : 2,076. En multipliant donc la proportion d'acide de chaque sulfate par ce rapport (0,8037) on aura celle de chaque sulfite correspondant.

C'est ainsi que pour le sulfite de plomb on trouve.	100,00 plomb. 7,29 oxigène. 30,30 acide.

Enfin, pour donner encore un exemple des calculs à faire pour déterminer les proportions des sels d'un même genre, je prendrai les phosphates, et j'admettrai avec M. Berthier, que

Le phosphate de plomb est composé de...........	100,00 plomb. 7,29 oxigène. 31,14 acide.

D'après cette donnée on trouve par le calcul les proportions suivantes :

Phosphate de cuivre.....	100,00 cuivre. 24,57 oxigène. 104,95 acide.

Phosphate de zinc.......	100,00 zinc. 24,41 oxigène. 104,27 acide.
Phosphate de mercure au *minimum*................	100,00 mercure. 4,16 oxigène. 17,76 acide.
Phosphate d'argent......	100,00 argent. 7,60 oxigène. 32,46 acide.

Puisqu'on peut, étant données les proportions d'un sel métallique et l'oxidation des métaux, déterminer celles de tous les sels d'un même genre, on peut aussi, étant données les proportions d'acide et d'oxide de tous les sels métalliques et l'oxidation d'un seul métal, calculer celle de tous les autres. Ainsi, dans la supposition que l'analyse du sulfate de plomb, dont je me suis servi, soit exacte, et que celle du sulfate de barite (66,5 de barite et 33,5 d'acide) donnée par M. Berthier, le soit aussi, on trouve que la nouvelle substance combustible, retirée de la barite, prendroit pour 100 parties 10,77 d'oxigène. De même, en admettant l'analyse du muriate de soude qui m'a été communiquée par M. d'Arcet, savoir : 50,73 d'alcali et 49,27 d'acide, on trouveroit que la nouvelle substance

combustible retirée de la soude prend 40,21 d'oxigène; environ quatre fois plus que la précédente.

On sait que le plomb, l'argent et le mercure au *minimum* d'oxidation, forment des sels insolubles avec un très-grand nombre d'acides. Ces métaux sont précisément ceux qui formant des sels neutres, ou à-peu-près, prennent le moins d'oxigène, et par conséquent le moins d'acide. On conçoit donc très-bien pourquoi tous les sels, dans lesquels l'oxide est au *minimum* d'oxidation, ont plus de tendance à l'insolubilité que ceux dans lesquels l'oxide est au *maximum*. C'est une conséquence de cette loi générale que lorsqu'il y a beaucoup d'un principe insoluble dans un composé, celui-ci a plus de tendance à l'insolubilité, que lorsque c'est un principe soluble qui y domine. Le mercure au *minimum* forme un sel insoluble; mais lorsqu'il est au *maximum*, il donne un sel qui jouit d'une grande solubilité, de même que tous les sels des métaux qui prennent beaucoup d'oxigène.

Je ne donnerai pas plus d'étendue à ce Mémoire, car je crois avoir rapporté assez de faits pour établir le principe qui en a fait l'objet, et pour en faire sentir toutes les conséquences.

Les proportions de l'acide dans les sels, étant dépendantes de la quantité d'oxigène que renferment les bases, il seroit à desirer que les chimistes portassent une nouvelle attention sur l'oxidation des métaux et sur les proportions les plus aisées à déterminer, d'un ou deux sels dans chaque genre. On obtiendroit ainsi les proportions d'un grand nombre de sels, et on auroit même l'avantage de calculer les limites de celles des sels acides, à mesure qu'ils approcheroient de plus en plus de la neutralité. Car il faut bien remarquer que l'acide excédant dans un sel est étranger à la saturation, et qu'il n'est nécessaire que pour empêcher la précipitation de l'oxide, en détruisant sa force de cohésion. Si en effet les oxides étoient très-solubles, ils formeroient tous des sels parfaitement neutres.

OBSERVATION.

Lorsqu'on précipite une dissolution métallique par l'hydrogène sulfuré seul, ou combiné avec une base alcaline, on obtient un sulfure ou un hydrosulfure métallique. Dans le premier cas, l'hydrogène de l'hydrogène sulfuré se combine avec tout l'oxigène de l'oxide,

et le soufre forme un sulfure avec le métal : dans le second, l'hydrogène sulfuré se combine directement avec l'oxide sans se décomposer, et sa proportion est telle qu'il y a assez d'hydrogène pour saturer tout l'oxigène de l'oxide. La quantité de l'hydrogène détruit, ou pouvant l'être, dépend donc de l'oxidation du métal, de même que la quantité de soufre qui peut se combiner avec lui. Par conséquent, le même métal forme autant de sulfures particuliers qu'il est susceptible de degrés d'oxidation dans ses dissolutions acides. Et comme ces degrés d'oxidation sont fixes, on doit aussi obtenir des sulfures, à proportions constantes, que l'on peut déterminer très-aisément, d'après la quantité d'oxigène de chaque métal, et les proportions de l'hydrogène sulfuré. Je ne prétends pas que ces sulfures soient les seuls qu'on puisse obtenir ; mais je pense qu'on devroit les regarder comme les vrais types des autres sulfures ; d'autant plus que la proportion du soufre a un rapport immédiat avec la quantité d'oxigène qu'avoit le métal, et que celle-ci détermine elle-même la proportion de l'acide qui se combine avec lui.

MÉMOIRE

Sur l'analyse comparée de l'arragonite et du carbonate de chaux rhomboïdal, avec des expériences sur l'action que ces substances exercent sur la lumière.

PAR MM. THENARD et BIOT.

Lu à l'Institut le 14 septembre 1807.

L'IDENTITÉ de composition de l'arragonite et du carbonate de chaux rhomboïdal est une question qui a exercé un grand nombre de chimistes célèbres. Mais, malgré le concours de leurs efforts, malgré le soin qu'ils ont apporté dans leurs recherches, ces deux substances forment encore une exception aux rapports qui paroissoient exister entre les résultats de la chimie et les règles de la minéralogie cristallographique.

Cette circonstance singulière devoit naturellement porter les physiciens à examiner comparativement l'action de ces deux substances sur la lumière, pour voir s'il ne seroit pas possible d'en tirer quelque indice d'une différence réelle dans leur composition. Quelques essais commencés dans cette vue ayant paru indiquer dans ces actions une légère différence, nous nous sommes proposé de reprendre encore une fois, avec tous les soins imaginables, l'analyse comparée de l'arragonite et du spath calcaire, d'y joindre une suite d'expériences sur le pouvoir réfringent de ces substances, et de chercher à déduire enfin de nouveaux motifs de certitude de ces épreuves réunies. Tel est l'objet du travail que nous soumettons aujourd'hui à la Classe.

Il étoit évident d'abord, d'après les recherches précédentes des chimistes, que s'il existoit quelque différence dans la nature de ces deux substances, ou dans les proportions de leurs principes constituans, elle ne pouvoit être que fort petite. En effet, depuis longtems Thenard avoit prouvé qu'il existe dans l'arragonite et dans le spath calcaire la même quantité de base, d'où résultoit aussi l'égalité pondérale des principes volatils. Il avoit montré que cette base

ne renferme ni magnésie, ni barite, ni strontiane, ni aucune autre substance connue, si ce n'est la chaux ordinaire. M. Klaproth étoit aussi parvenu de son côté à des conséquences analogues. Les recherches de MM. Fourcroy et Vauquelin, publiées dans les Annales du Muséum d'histoire naturelle, confirmèrent et étendirent ces résultats. Ces savans chimistes prouvèrent que la perte par le feu est à très-peu-près égale à la perte dans les acides, d'où ils concluoient avec raison que les deux substances renferment une très-petite quantité d'eau. Ils s'assurèrent aussi que le gaz dégagé de ces substances par le feu étoit en partie absorbable dans les alcalis. Mais comme l'air atmosphérique s'introduisoit par l'effet de la chaleur à travers les parois de la cornue de porcelaine dont ils faisoient usage, ils ne purent pas donner à cette épreuve toute la rigueur desirable, et ils se bornèrent à indiquer la cause de l'effet qu'ils avoient obtenu. A-peu-près dans le même tems, M. Bucholz s'occupoit aussi du même objet en Allemagne. Il s'attacha sur-tout à confirmer les résultats de Thenard et de Klaproth. En comparant la perte par le feu avec celle qui a lieu dans les acides, il chercha à conclure la quantité d'eau qu'il porte à 3 ou 4

pour 100. Mais il ne dirigea pas son attention sur la nature de l'acide. Tel étoit donc l'état des recherches des chimistes sur cette matière ; et il étoit évident, d'après leur accord, qu'il falloit mettre beaucoup de soins pour espérer de découvrir les légères différences qui auroient pu leur échapper.

Cependant en examinant la question dans toute sa rigueur, on pourroit dire peut-être que ces recherches toutes parfaites qu'elles sont en elles-mêmes, ne sont encore ni aussi directes dans leur marche, ni aussi positivement certaines dans leurs conséquences que l'on pourroit l'exiger. En effet, les chimistes ont cherché à prouver qu'il n'y a dans l'arragonite aucune substance actuellement connue, si ce n'est la chaux; mais il ne s'ensuit pas pour cela qu'elle ne contienne point quelque autre substance nouvelle. La nature et les proportions du gaz acide n'ont peut-être pas été non plus suffisamment examinées ; enfin, on a montré qu'en soumettant l'arragonite et le spath aux mêmes épreuves chimiques les plus variées, ils en sortent toujours de la même manière en faisant des pertes égales, en laissant les mêmes résidus ; mais cela ne prouve point qu'en les soumettant à quelque autre épreuve, ils ne présenteroient

pas quelque différence. Ainsi en parlant avec la dernière rigueur, les expériences faites jusqu'à présent, sous ces deux points de vue, ne démontrent pas invinciblement l'identité de composition de l'arragonite et du spath calcaire, mais seulement elles lui donnent une extrême probabilité.

Il ne restoit qu'à compléter ces preuves, en cherchant quelque marche directe qui prouvât immédiatement l'identité des principes des deux substances quelles qu'elles fussent, et l'égalité de leurs proportions, c'est ce que nous avons fait.

Recherches sur la quantité de la base et sur sa nature.

Nous avons mis dans un creuset de platine 21,004 gr. d'arragonite d'Auvergne en cristaux bien purs, et dans un autre creuset de platine 21,006 gr. de carbonate de chaux rhomboïdal, exempt de fer et parfaitement transparent. Nous prévenons ici une fois pour toutes que nous n'avons jamais opéré que sur des cristaux. Les deux creusets ont été mis dans un même fourneau, et chauffés, en même tems, au même feu. Le spath a perdu dans cette opération 9,174 gr., et l'arragonite 9,168 gr. Les résidus ne faisoient

plus aucune effervescence avec les acides.

Voici le tableau de l'expérience (1) :

	Poids de la substance employée.	Poids du creuset et de la substance après la calcination.	Poids du creuset vide.	Poids de la base.	Poids des substances volatiles conclu.	Proportion de la base au point total pris pour unité.
	G.	G.				
Arragonite...	21,004	107.036	95,200	11,836	9,168	0,563512
Carbonate de chaux rhomboïdal.	21,006	167,685	155,853	11,832	9,174	0,563268
Marbre blanc.	20,400	167,385	155,870	11,515	8,885	0,563970

Il en résulte que la proportion de la base dans l'arragonite est 0,5635, et dans le spath calcaire 0,5633. Nous rapportons dans le tableau une expérience analogue faite sur 20,4 de beau marbre blanc, la proportion de base s'est trouvée de 0,5640. Ces proportions ne diffèrent que dans les dix-millièmes. Malgré l'extrême perfection de nos balances et les soins que nous avons employés, nous ne pouvons

(1) L'unité de poids employée dans ces expériences est le gramme.

pas répondre de quantités aussi petites. L'on doit évidemment les attribuer aux erreurs inévitables des expériences. Nous conclurons donc de ces résultats que les proportions de la base dans l'arragonite et dans le spath calcaire sont égales entre elles. D'où il résulte que celles des principes volatils pris dans leur totalité sont égales aussi; conclusion conforme à ce que tous les chimistes avoient déja trouvé.

Pour déterminer la nature de la base, et reconnoître si elle est ou non la même de part et d'autre, nous l'avons combinée avec les acides muriatique et sulfurique, car c'est une propriété inhérente aux substances différentes d'avoir des capacités de saturations diverses. Après avoir formé ces nouvelles combinaisons, nous les avons desséchées lentement, et ensuite chauffées également jusqu'au rouge dans des creusets de platine, après quoi nous avons pesé les résidus. En opérant avec l'acide muriatique on s'est contenté d'y dissoudre l'arragonite et le carbonate, mais pour l'acide sulfurique qui forme avec la chaux des sels insolubles, on a présenté immédiatement à son action la base même délayée dans l'eau, et privée auparavant d'acide et de principes volatils par le feu. Malgré ces précautions, il a fallu revenir à plusieurs fois

pour opérer la saturation complète de la base.

Voici le tableau de ces résultats :

		Poids de la substance employée.	Poids du creuset et du nouveau sel.	Poids du creuset vide.	Poids du nouveau sel.	Différence entre les deux substances.	Rapport des différences au poids total de combinaison.
		G.	G.	G.	G.	G.	
Muriates.	Arragonite...	21,400	179.220	155,945	23,275	−0,079	−0,003
	Spath rhomb.	21,400	179,299	155,945	23,354		
Sulfates.	Arragonite...	21,004	123.615	95,2	28,415	+ 0,139	+ 0,004
	Spath rhomb.	21,006	184,121	155,845	28,276		

Les différences que l'on observe entre les résultats donnés par les deux substances, sont de l'ordre des millièmes, et à fort peu-près égales et de signe contraire dans les deux expériences. Elles paroissent donc de nature à être attribuées aux erreurs que ces expériences comportent, et qu'il est comme impossible d'éviter parmi toutes les manipulations qu'elles exigent. Ainsi la substance quelle qu'elle soit qui forme la base du spath calcaire rhomboïdal et de l'arragonite s'y trouve en proportions égales, et

forme avec les acides muriatique et sulfurique, dans les mêmes circonstances, des sels dont les poids sont égaux. On verra plus bas que cela est également vrai pour l'acide carbonique.

Quelques jours après les expériences précédentes, on a repris les muriates retirés des deux substances; on les a calcinés de nouveau et pesés, et comme leur poids n'étoit plus exactement le même, parce qu'il s'en étoit perdu une partie, on a ajouté à chacun d'eux des quantités d'eau proportionnelles à ces poids. Les deux dissolutions ainsi formées se sont trouvées de densité parfaitement égales, et leur action sur la lumière observée comparativement d'après leur réfraction, s'est trouvée égale aussi.

Pour faire cette comparaison, nous avons employé un prisme creux formé par des glaces bien parallèles, inclinées l'une à l'autre de quelques degrés. On y a versé d'abord la dissolution de muriate retirée de l'arragonite, puis prenant pour point de mire un des paratonnères de l'Observatoire, on a dirigé les deux lunettes d'un cercle répétiteur sur cette mire, l'une à travers l'air, par vision directe, l'autre à travers le prisme, sur l'image réfractée; la déviation du rayon lumineux étoit de 1°.15.

Les deux lunettes restant fixes dans cette position, on aspira par des papiers à filtrer le liquide contenu dans le prisme, et on le remplaça par le muriate retiré du spath. Après ce changement la mire revint sous le fil exactement, sans que l'on pût même y remarquer une différence de quelques secondes ; d'où il résulte que les actions des deux muriates sur la lumière étoient parfaitement égales entre elles.

D'après ces expériences, il nous semble que l'on peut conclure que la base de l'arragonite est identiquement la même que celle du spath calcaire rhomboïdal, sans mélange d'aucune autre substance pondérable en quantité sensible.

Recherches sur la nature et la quantité de l'acide qui sature la base dans les deux substances.

Examinons maintenant la nature et la quantité de l'acide. On sait qu'en le dégageant par des acides plus puissans, il passe sous forme gazeuse. Nous nous sommes assurés que, dans cet état, il est complètement absorbable par les alcalis. En le pesant avec des balances très-exactes, et le privant par le calcul de l'eau hygrométrique, nous avons trouvé sa densité dans

l'état sec égale à 1,530, celle de l'air atmosphérique sec étant prise pour unité. C'est précisément la densité de l'acide carbonique, et ce résultat est confirmé, comme on le verra tout-à-l'heure, par la comparaison du volume du gaz qui se dégage d'un poids donné de spath ou d'arragonite, avec la perte qu'éprouve dans les acides un poids égal des mêmes substances.

Pour achever d'acquérir une connoissance complète de ce gaz et de son identité dans les deux cas, nous l'avons recueilli sous le mercure, et nous avons observé sa réfraction, comme on le voit dans le tableau suivant :

	Baromètre extérieur.	Thermomètre du Baromètre.	Température du gaz.	Tension intérieure.	Tension de la vapeur d'eau à cette température.	Réfraction observée.	Réfraction du gaz acide carbonique calculée.	Différences.
Arragonite.... 20 observons..	0,7592	23°	23,29	0,7798	0,0213	(1) + 3'. 4",80	+ 3'. 4",93	− 0",13
Spath rhomb. 20 observons..	0,7581	24,6	24,71	0,7700	0,0226	+ 2'.58",54	+ 2'.57",30	+ 1",20

(1) Les signes + appliqués à ces réfractions, indiquent qu'elles se font dans le sens de l'air condensé.

On voit par ces observations, que le gaz retiré de l'arragonite et du spath calcaire réfracte

exactement, comme feroit l'acide carbonique dans les mêmes circonstances. En ajoutant à la déviation observée celle de l'air atmosphérique, sous la même pression et à la même température, on aura la réfraction totale produite par le gaz, laquelle sera de près de 510″; et comme la différence entre l'observation et le calcul s'élève à peine à 1″, il s'ensuit que cette comparaison est exacte à $\frac{1}{510}$ près.

En rapprochant les résultats de toutes ces épreuves, on en tire nécessairement cette conséquence, que le gaz dégagé de l'arragonite et du spath calcaire est identiquement de la même nature dans les deux substances, et que c'est de l'acide carbonique pur; en sorte qu'il ne reste plus qu'à en déterminer les quantités dans chacune d'elles.

Pour y parvenir, nous avons pris des poids égaux d'arragonite et de spath calcaire; nous en avons dégagé le gaz au moyen de l'acide nitrique, et ce gaz a été recueilli sous le mercure dans des flacons jaugés très-exactement. En retirant chaque flacon, on observoit soigneusement le baromètre, le thermomètre du baromètre et un autre thermomètre placé près du gaz, pour en indiquer la température. A mesure que les flacons étoient retirés, on absorboit

le gaz avec de la potasse caustique, et l'on mesuroit le volume de l'air non absorbable afin de conclure l'air des vaisseaux. A la fin de l'opération, on a versé de l'eau dans la fiole d'où se dégageoit le gaz, pour la remplir entièrement et chasser celui qui restoit dans l'espace vide que la dissolution ne remplissoit pas. On a jaugé aussi le tube de communication qui conduisoit le gaz sous le mercure. Enfin on a fait bouillir la dissolution pour en retirer le gaz qui s'y étoit combiné, et par ce moyen on a connu le volume total du gaz provenant d'une quantité donnée de spath calcaire et d'arragonite.

Avec ces données, nous avons calculé pour chaque flacon le volume de gaz acide sec qu'il devoit contenir, d'après les circonstances où il avoit été retiré. Nous entendons ici par acide sec celui qui est privé de son eau hygrométrique ; sachant de plus par les expériences précédentes, que ce gaz est de l'acide carbonique, nous avons connu, d'après le volume, le poids total de celui qui s'étoit dégagé, sauf les erreurs inévitables de ce genre d'expériences ; erreurs qui, ainsi que nous l'observerons en passant, sont toutes de nature à diminuer le volume de l'acide.

Voyez le tableau.

Ire. EXPÉRIENCE. *Détermination du volume de gaz acide sec, dégagé de l'arragonite par l'acide nitrique.*

Poids de la substance employée.	Indication des gaz recueillis.	Baromètre extérieur.	Thermomètre du baromètre.	Température du gaz.	Volume total du gaz dégagé.	Volume du gaz non absorbé par l'alcali.	Tension de la vapeur d'eau à cette température.	Poids de la vapeur d'eau contenue dans le gaz acide.	Poids absolu du gaz acide supposé acide carbonique.	Volume réduit à la température de 25,5 centigrade, et à la pression de 0,7333.
14,368	1er. flacon	0,7555	26°	26	l 1,035	l 0,235	m 0,0248	g 0,02204	g 1,37527	l 0,79186
	2e. *id*...	0,7555	26	26	0,997	0,010	0,0248	0,02720	1,69650	0,97733
	3e. *id*...	0,7555	26	26	1,035	0,000	0,0248	0,02852	1,77928	1,02486
	tube communiq..	0,7555	26	26	0,0125	0,000	0,0248	0,00034	0,02148	0,01238
	dernr. flacon et dissolution.	0,7565	24	23	0,7450	0,000	0,0209	0,01748	1,30306	0,75096
Les hauteurs du baromètre sont indiquées en mètres et fractions du mètre; les poids en grammes; les volumes en litres.								0,09558	6,17559	3,55739

IIe. EXPÉRIENCE. *Détermination du volume de gaz acide sec dégagé du spath calcaire rhomboïdal par l'acide nitrique.*

Poids de la substance employée.	Indication des gaz recueillis.	Baromètre extérieur.	Thermomètre du baromètre.	Température du gaz.	Volume total de gaz dégagé.	Volume de gaz non absorbé par l'alcali.	Tension de la vapeur d'eau à cette température.	Poids de la vapeur d'eau contenue dans le gaz.	Poids absolu du gaz acide supposé acide carbonique.
14,370	1er. flacon	0,7650	19°	19°	l 1,2525	l 0,211	m 0,0166	g 0,01968	g 1,881225
	2e. *id*...	0,7650	19	19	1,0250	0	0,0166	0,01937	1,851425
	3e. *id*...	0,7650	19	19	1,4450	0	0,0166	0,01515	1,445006
	4e. *idem*, tube et dissolution...	0,7640	17,8	17,8	0,5580	0	0,0156	0,01022	1,007897
								0,06442	6,18[illegible]553

. Le premier résultat qui se déduit de cette expérience , c'est l'égalité de la quantité

d'acide dans les deux substances, résultat qui s'accorde aussi avec les expériences faites sur les muriates et les sulfates, pour prouver que la base a de part et d'autre la même capacité de saturation.

En ajoutant le poids de l'acide sec ainsi calculé avec le poids de la base aussi sèche, et tel que le donne la décomposition par le feu, on a un résultat qui ne diffère que de quelques millièmes du poids total de spath ou d'arragonite employés; la différence est le poids de l'eau qui s'y trouve, et l'on voit par cette épreuve qu'elle y est en très-petite quantité, à moins qu'on ne suppose que l'acide carbonique privé d'eau hygrométrique, contienne encore de l'eau combinée; ce qui, au reste, n'est point prouvé jusqu'à présent.

On obtient ainsi pour la composition du spath et de l'arragonite les valeurs suivantes :

	Arragonite.	Spath.
Proportion de base par le feu.....	0,56351	0,56327
Proportion d'acide par les volumes.	0,42919	0,43045
Eau conclue....................	0,00730	0,00628
	1,00000	1,00000

C'est-à-dire que l'arragonite contiendroit 7

millièmes d'eau, et le spath 6 millièmes; mais ces quantités sont si petites, et l'évaluation des volumes exige tant de précautions, que l'on ne sauroit répondre de pareilles quantités. Il est cependant probable que la quantité d'eau est moindre encore, parce que toutes les pertes que l'on peut commettre, en recueillant les gaz, tendent à l'augmenter, et c'est ce qui sera confirmé plus bas.

Pour évaluer encore d'une autre manière le volume de l'acide et la proportion d'eau qui entre dans l'arragonite et dans le spath, nous avons pris deux fioles bombées et à col long et étroit. Nous y avons introduit des volumes égaux d'acide nitrique, et ensuite nous les avons pesées très-exactement. Nous avons aussi pesé un même poids, 15 grammes d'arragonite et de carbonate de chaux en cristaux, et nous avons jeté successivement les morçeaux les uns après les autres dans l'acide, jusqu'à ce que la dissolution fût complètement terminée. De petits entonnoirs placés sur les fioles et pesés avec elles empêchoient que rien ne fût projeté au dehors, et d'ailleurs on n'introduisoit la substance que peu-à-peu, de manière que l'effervescence fût toujours modérée. En pesant les fioles après l'opération, et ajoutant à chacune

d'elles le poids de la substance employée, elles avoient perdu toutes deux également, et leur perte étoit de 6,548; le baromètre marquoit 0,7608; sa température et celle de l'air étoient de 25°,5. Cette perte est presque exactement égale à celle qui auroit été produite par le feu, sur 15 grammes de spath ou d'arragonite; ce qui confirme d'abord, et indépendamment de tout calcul, ce que nous venons de dire: que le spath et l'arragonite contiennent tous deux une quantité d'acide égale, et une fort petite quantité d'eau. Cette dernière expérience avoit déja été faite, par MM. Fourcroy et Vauquelin, Berthollet, Bucholz et Gay-Lussac.

On doit cependant remarquer que le gaz en s'échappant de la dissolution a dû emporter avec lui la quantité d'eau qui convenoit à son volume, et qui étoit nécessaire pour le saturer. Or, connoissant la perte totale de poids, la pression et la température, c'est un problême facile de trouver le volume que devoit occuper le gaz acide carbonique saturé d'eau, pour produire une perte semblable. Ce volume est de 3 lit.,7139; en le connoissant on peut calculer le poids de l'eau qui, à cette température, a dû être nécessaire pour le saturer; et en la retranchant de la perte de poids observée, le reste est le poids

de l'acide sec. Il faut ajouter à ce résultat la petite quantité de gaz acide restée dans la dissolution ; elle étoit égale à 0 lit., 025 ; le thermomètre marquoit 14°, et le baromètre 0,7613.

On trouve ainsi que le poids de l'acide sec, contenu dans 15 grammes d'arragonite, est égal à 6gr., 49257, et l'eau nécessaire pour le saturer à 0 gr., 09921, à la température de 25,5 et sous la pression de 0,7608.

On a donc ainsi, pour 15 grammes d'arragonite et de carbonate de chaux rhomboïdal, la composition suivante :

	g.
Base obtenue par le feu....	8,4510
Acide sec par le poids......	6,4926
Eau conclue.............	0,0564
	15,0000

Ce qui étant réduit à l'unité donne les proportions,

Base...............	0,5634
Acide sec..........	0,4328
Eau conclue.......	0,0038
	1.0000

Enfin la conséquence générale qui résulte de toutes les expériences précédentes, c'est que

l'arragonite et le carbonate de chaux rhomboïdal sont composés absolument et identiquement des mêmes principes pondérables, dans les mêmes proportions, quoique avec une cristallisation différente.

Action de l'arragonite et du spath calcaire rhomboïdal sur la lumière.

Cette identité de résultats, à laquelle nous étions parvenus par trop de soins, et d'expériences, pour ne pas la regarder comme certaine, nous offroit un nouveau motif pour chercher à déterminer comparativement l'action sur la lumière de deux corps semblables en tout, excepté dans leur forme. C'est ce que nous avons fait avec toute la précision qu'il nous a été possible d'atteindre, quoique non pas avec toute celle que nous aurions pu desirer.

En effet, plusieurs causes se réunissent dans ce genre de recherches, pour empêcher de parvenir à la dernière exactitude. D'abord il est très-difficile de se procurer des prismes d'arragonite bien purs. Les plus beaux cristaux de cette substance sont presque toujours fendillés dans mille endroits, et criblés d'une infinité de fissures qui altèrent la netteté de l'image.

On éviteroit cet inconvénient, ou du moins on l'affoibliroit beaucoup, s'il étoit possible de se procurer des prismes d'arragonite très-minces; mais à cause de la fragilité de cette substance, on est obligé de leur laisser plus d'épaisseur qu'au spath, ce qui affoiblit d'autant plus la lumière, et augmente la difficulté de la vision. Enfin, une autre cause d'incertitude résulte du nombre des images accidentelles produites par les fissures qui se trouvent toujours dans le cristal, et parmi lesquelles il est très-difficile de distinguer la véritable, quoique la différence de ces images soit souvent très-considérable, puisqu'elle s'élevoit jusqu'à 29′ dans un des prismes dont nous avons fait usage, et dont l'angle réfringent étoit de 36°.

Pour éviter ces inconvéniens, autant qu'il étoit possible, nous avons cherché à multiplier les observations et les prismes sur lesquels elles étoient faites. Nous en avons employé trois d'arragonite et trois de spath calcaire rhomboïdal. Les angles de ces prismes étoient à fort peu près égaux deux à deux, du moins ils avoient été travaillés dans cette intention. Pour les mesurer nous avons employé plusieurs goniomètres qui nous ont donné plusieurs valeurs peu différentes les unes des autres,

dont par conséquent la moyenne peut être regardée comme assez exacte, sur-tout dans le cas actuel, où il s'agit moins de la mesure absolue des forces réfringentes que de la comparaison de ces forces dans les deux substances ; et enfin, cette cause d'erreur disparoît entièrement pour deux de nos prismes qui avoient été collés et travaillés ensemble, de manière que leurs faces ne formoient absolument qu'un même plan. Quant aux erreurs que l'on peut commettre, dans la mesure des réfractions, nous avons cherché à les diminuer et à les éluder, en variant les observations par différentes méthodes. Tantôt employant un petit cercle répétiteur et observant à travers le prisme, la déviation d'une lumière éloignée d'environ 50 mètres ; tantôt en faisant passer un rayon solaire direct à travers le prisme et mesurant la déviation de l'image réfractée. Nous avons fait l'expérience de cette manière dans le beau cabinet de l'Ecole de Médecine, où M. Thyllaie fils a bien voulu nous aider lui-même, et nous offrir tous les secours dont nous avions besoin. Alors nous mesurions immédiatement la tangente de la réfraction sur un cercle dont le rayon étoit de 5 mèt., 69 Les observations ont été faites dans la position

du prisme où l'image devient stationnaire, lorsque les angles d'entrée et de sortie du rayon lumineux sont égaux. On a reconnu et distingué la réfraction ordinaire de la réfraction extraordinaire, au moyen du rapport des sinus d'incidence et de réfraction, qui n'est constant que pour la première seulement sur toutes les faces d'incidence. Comme il a été impossible d'exclure entièrement les images accidentelles produites par les fissures de l'arragonite, on a choisi celles qui tenoient le milieu entre les autres parmi celles qui appartenoient à la réfraction ordinaire. Enfin, les observations pour chaque prisme ont toujours été répétées plusieurs fois, et le tableau ci-après présente les résultats qu'elles ont donnés.

	Angle du prisme.	Méthode d'observation.	Réfraction de la lumière jaune.	Rapport des sinus.
Arragonite..	36°	Le cercle répétiteur....... 5 observ.	26° 31′ 24″	1,67932
	idem	Les tangentes..... tang $= \frac{2,^{m}831}{5,^{m}690}$	26 27 8	1,67757
	idem	Le cercle répétiteur...... 2. observ.	26 30 0	1,67880
	26°	Les tangentes..... tang $= \frac{1,^{m}888}{5,^{m}690}$	18 21 20	1,67906
	29	Les tangentes..... tang $= \frac{2,^{m}158}{5,^{m}690}$	20 46 10	1,68062
	Moyenne de toutes les observations...............			1,67904
Spath calcaire rhomboïdal.	26°	Les tangentes..... tang $= \frac{1,^{m}818}{5,^{m}690}$	17° 43′ 10″	1,65518
	29°	Les tangentes..... tang $= \frac{2,^{m}048}{5,^{m}690}$	19 47 40	1,64873
	30° 45′	Le cercle répétiteur...............	13 44 0	1,64586
	Moyenne de toutes les observations..............			1,64959

Le rapport de réfraction que nous trouvons ici pour le spath d'Islande diffère peu de celui de 5 à 3, qui a été donné par Huyghens, par Newton, et que les physiciens ont depuis adopté. Cependant notre valeur est un peu moindre, puisqu'au lieu du rapport exact de 5 à 3 ou de 555 à 333, elle donne celui de 549 à 333; mais cette petite différence peut

tenir à l'espèce particulière de cristaux dont ces grands physiciens ont fait usage (1), et l'accord qui règne entre nos résultats et les leurs pour la réfraction du spath calcaire, montre que les angles de nos prismes ont été mesurés avec assez d'exactitude, conséquence qu'il faut étendre aussi aux prismes d'arragonite qui avoient été travaillés en même tems que les autres, sur les mêmes angles, et que nous avons mesurés par les mêmes procédés.

Dans l'arragonite le rapport constant des sinus est celui de 559 à 333; par conséquent plus grand que celui de 549 à 333 qui appartient au spath calcaire; c'est-à-dire qu'à incidence égale, la première de ces deux substances réfracte la lumière plus fortement que la seconde; mais aussi sa densité est plus considérable, de sorte que pour comparer exactement les actions des deux substances sur la

(1) Depuis la lecture de ce Mémoire, M. Malus qui a fait un grand nombre d'expériences très-précises sur la réfraction du spath d'Islande, a trouvé 1,6563 pour le rapport du sinus d'incidence au sinus de réfraction, dans la réfraction ordinaire. Ce rapport ne diffère du nôtre que de 0,0067, cette petite différence paroît propre à confirmer nos résultats.

lumière, il faut avoir égard à leurs densités.

Ici les différens cristaux présentent des variétés sensibles à cause des fissures et même quelquefois des vides qui s'y rencontrent; peut-être aussi selon l'état de superposition plus ou moins parfaite des lames dont ils sont composés. En raison de ces différences, la réfraction peut n'être pas exactement la même dans les différentes parties d'un même prisme, et c'est pourquoi nous avons répété les observations par des circonstances et avec des méthodes diverses, afin d'obtenir, en quelque sorte, une moyenne qui convînt mieux à la densité de la masse totale des prismes. Nous adoptons pour la densité du spath calcaire la valeur 2,69645 qui est une moyenne entre celles que deux de nos prismes ont donnée. Cette valeur diffère peu de celle de Newton qui est 2,72, elle est cependant un peu plus foible. Pour l'arragonite nous prendrons aussi une moyenne entre les densités de deux de nos prismes, dont l'un a donné 2,9065 et l'autre 2,9469; de sorte que la valeur dont nous ferons usage sera 2,9267. Elle diffère peu de celle que M. Haüy a donnée dans son *Traité de Minéralogie*. Toutes ces pesanteurs spécifiques ont

été prises avec des balances très-exactes, de Fortin, et à la température de 15° centésimaux (1).

En calculant d'après ces données l'accroissement de force vive de la lumière, et la divisant par la densité du corps corformément à la théorie de Newton, on trouve la force réfringente de l'arragonite égale à 0,62159, et celle du spath égale à 0,63830 (2) ; de sorte que si l'on représente la première par l'unité, la seconde sera 1,0269. La petite différence 0,0269 qui se trouve entre ces valeurs est dans les limites des erreurs que comportent nos observations de la réfraction à travers les prismes d'arragonite; et nous l'aurions trouvée tout-à-fait nulle si, au lieu de prendre la moyenne entre les réfractions accidentelles que l'on remarquoit dans nos prismes du côté de la réfraction ordinaire, nous eussions pris l'image

(1) La densité du spath calcaire rhomboïdal, suivant les expériences de M. Malus, est 2,71409 elle ne diffère de la nôtre que de 0,01764, et cet écart est encore moindre que les différences qui existent entre les différens prismes de spath.

(2) M. Malus trouve 0,64236 pour le pouvoir réfringent des cristaux de spath qu'il a employés.

extrême qui donnoit la plus grande réfraction. Mais recherchant sincèrement la vérité, nous n'avons pas cru devoir faire ce choix par le seul motif qu'il nous étoit favorable, et sans que nous eussions une raison suffisante pour le préférer. La question se décideroit aisément si l'on avoit un prisme d'arragonite exempt de toutes ces fissures, qui multiplient les images, mais nous n'avons pas pu jusqu'à présent nous en procurer qui n'en eussent un très-grand nombre.

Au reste, quelqu'opinion que l'on veuille se former relativement à cette petite différence que nous venons de trouver entre les forces réfringentes de l'arragonite et du spath calcaire, soit que l'on veuille la regarder comme réelle, ou l'attribuer au moins en partie aux erreurs des observations, elle est trop foible pour indiquer avec probabilité une différence de nature chimique entre ces deux substances; et si l'on considère toutes les difficultés que ce genre d'observations comporte, on regardera bien plutôt l'égalité si approchée de ce rapport comme une nouvelle preuve d'identité, qui confirme et fortifie les preuves directes tirées précédemment de l'analyse chimique.

Dans ce qui précède nous n'avons comparé que

les réfractions ordinaires de l'arragonite et du spath d'Islande ; parce que ce sont les seules qui paroissent dépendre uniquement de la nature chimique des corps ; la réfraction extraordinaire, au contraire, paroît dépendre à la fois de la nature chimique et de la disposition des particules, car elle n'existe que dans les corps cristallisés, elle cesse avec la cristallisation, indépendamment de tout changement chimique, et elle n'a jamais lieu dans les substances dont les particules sont mobiles comme les liquides et les gaz. D'après cela, il est facile de concevoir qu'elle peut être très-différente pour des molécules composées chimiquement de la même manière, si les principes qui composent ces particules sont unis d'une manière différente, ou si les molécules sont aggrégées et cristallisées diversement. C'est le cas de l'arragonite et du spath, et l'on ne doit pas s'étonner si ces deux substances, quoique formées des mêmes principes, agissent diversement sur la lumière dans la double réfraction, tandis que leur action devient la même dans la réfraction ordinaire, ou quand leurs élémens sont désunis.

Si l'on peut s'en rapporter aux expériences contenues dans ce Mémoire, il en résulte :

1°. Que l'arragonite et le spath calcaire rhomboïdal sont composés identiquement des mêmes principes chimiques, unis dans les mêmes proportions ;

2°. Que les mêmes principes chimiques peuvent, en s'unissant dans les mêmes proportions, former des composés différens dans leurs propriétés physiques, soit que les molécules de ces principes, aient, par elles-mêmes, la faculté de se combiner ensemble de plusieurs manières, soit qu'elles acquièrent cette faculté, par l'influence passagère d'un agent étranger qui disparoît ensuite sans que la combinaison se détruise, comme cela a lieu dans plusieurs phénomènes chimiques, ainsi que Thenard l'a prouvé par d'autres expériences.

MÉMOIRE

Sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres.

PAR M. GAY-LUSSAC.

Lu à la Société Philomatique, le 31 décembre 1808.

LES corps possèdent à l'état solide, liquide, ou gazeux, des propriétés qui sont indépendantes de la force de cohésion; mais ils en ont aussi d'autres qui paroissent modifiées par cette force, très-variable dans son intensité, et qui dès-lors ne suivent plus aucune loi régulière. La même compression appliquée à toutes les substances solides ou liquides produiroit une diminution de volume différente pour chacune d'elles, tandis qu'elle seroit égale pour tous les fluides élastiques. De même, la chaleur dilate tous les corps; mais les dilatations des liquides et des solides n'ont offert jusqu'à présent aucune loi régulière, et il n'y a encore que celles des

fluides élastiques qui soient égales et indépendantes de la nature de chaque gaz. L'attraction des molécules dans les solides et les liquides est donc la cause qui modifie leurs propriétés particulières, et il paroît que ce n'est que lorsque elle est entièrement détruite, comme dans les gaz, que les corps se trouvant placés dans des circonstances semblables, présentent des lois simples et régulières. Je vais du moins faire connoître des propriétés nouvelles dans les gaz, dont les effets sont réguliers, en prouvant que ces substances se combinent entre elles dans des rapports très-simples, et que la contraction de volume qu'elles éprouvent par la combinaison suit aussi une loi régulière. J'espère donner par là une preuve de ce qu'ont avancé des chimistes très-distingués, qu'on n'est peut-être pas éloigné de l'époque à laquelle on pourra soumettre au calcul la plupart des phénomènes chimiques.

C'est une question très-importante en elle-même, et agitée entre les chimistes de savoir si les combinaisons se font dans toutes sortes de proportions. M. Proust, qui paroît avoir fixé le premier son attention sur cet objet, admet que les métaux ne sont susceptibles que de deux degrés d'oxidation, un *minimum* et

un *maximum* ; mais entraîné par une théorie séduisante, il s'est vu forcé d'admettre des principes contraires à la physique, pour ramener à deux oxides tous ceux que présente quelquefois le même métal. M. Berthollet pense au contraire, d'après des considérations générales et des expériences qui lui appartiennent, que les combinaisons se font toujours dans des proportions très-variables, à moins qu'elles ne soient déterminées par des causes particulières, telles que la cristallisation, l'insolubilité, ou l'élasticité. Enfin M. Dalton a émis l'idée que les combinaisons entre deux corps se font, de manière qu'un atôme de l'un s'unit à un atôme de l'autre, ou à deux, ou à trois, ou à un plus grand nombre (1). Il résulteroit de cette manière d'envisager les combinaisons, qu'elles se font dans des proportions constantes, sans qu'il y en ait d'intermédiaires, et sous ce rapport la théorie de M. Dalton se rapprocheroit de celle de M. Proust; mais M. Berthollet l'a déja fortement

---

(1) M. Dalton a été conduit à cette idée par des considérations systématiques, et on voit par son ouvrage *New System of chemical philosophy*, pag. 213, et par celui de M. Thomson, tom. 6, que ses recherches n'ont point de rapport avec les miennes.

combattue dans l'Introduction qu'il a faite à la Chimie de M. Thomson, et nous verrons en effet qu'elle n'est pas entièrement exacte. Tel est l'état de la question maintenant agitée; elle est bien loin d'être résolue, mais j'espère que les faits que je vais énoncer, et qui avoient entièrement échappé à l'attention des chimistes, concourront à l'éclaircir.

Soupçonnant, d'après le rapport exact de 100 de gaz oxigène à 200 de gaz hydrogène que nous avions déterminé, M. Humboldt et moi, pour les proportions de l'eau, que les autres gaz pouvoient aussi se combiner dans des rapports simples, j'ai fait les expériences suivantes. J'ai préparé les gaz fluoborique (1), muriatique et carbonique, et je les ai combinés successivement avec le gaz ammoniacal. 100 parties de gaz muriatique saturent précisément 100 parties de ce dernier gaz, et le sel qui en résulte est parfaitement neutre, soit que l'on mette l'un ou l'autre des deux gaz en excès. Le gaz fluoborique s'unit au contraire en deux

---

(1) Nous avons donné, M. Thenard et moi, le nom de gaz fluoborique au gaz particulier que nous avons obtenu en distillant du fluate de chaux pur avec de l'acide boracique vitreux.

proportions avec le gaz ammoniacal. Lorsqu'on met le gaz alcalin le premier dans le tube gradué, et qu'on y fait passer ensuite l'autre gaz, on trouve qu'il se condense un volume égal de l'un et de l'autre, et que le sel formé est neutre. Mais si l'on commence par mettre le gaz ammoniacal dans le tube, et qu'on y fasse arriver ensuite bulle à bulle le gaz fluoborique, le premier se trouvera alors en excès par rapport au second, et il en résultera un sel avec excès de base, composé de 100 de gaz fluoborique et 200 de gaz ammoniacal. Si l'on met le gaz carbonique avec le gaz ammoniacal, en le faisant passer dans le tube, tantôt le premier et tantôt le second, il se forme toujours un sous-carbonate composé de 100 parties de gaz carbonique et de 200 de gaz ammoniacal. Cependant on peut prouver que le carbonate d'ammoniaque neutre seroit composé de volumes égaux de chacun de ses composans. M. Berthollet qui a analysé ce sel obtenu en faisant passer du gaz carbonique dans le sous-carbonate, a trouvé qu'il étoit composé en poids de 73,34 de gaz carbonique et de 26,66 de gaz ammoniacal. Or, si on suppose qu'il soit composé d'un volume égal de chacun de ses composans, on trouve, d'après leur

pesanteur spécifique connue; qu'il contient en poids (1)

71,81 d'acide carbonique
28,19 d'ammoniaque

100,0

proportion qui diffère peu de la précédente.

Si le carbonate d'ammoniaque neutre pouvoit se former par le mélange du gaz carbonique et du gaz ammoniacal, il s'absorberoit donc autant d'un gaz que de l'autre; et puisqu'on ne peut l'obtenir qu'au moyen de l'eau, il faut en conclure que c'est l'affinité de ce liquide qui concourt avec celle de l'ammoniaque pour vaincre l'élasticité de l'acide carbonique, et que le carbonate d'ammoniaque neutre ne peut exister qu'au moyen de l'eau.

Ainsi, on doit conclure que les gaz muriatique, fluoborique et carbonique prennent exactement un volume de gaz ammoniacal semblable au leur, pour former des sels neutres, et que les deux derniers en prennent le double pour former des *sous-sels*. Il est très-remarquable de voir des acides aussi différens les uns des autres neutraliser un volume de gaz ammoniacal égal au leur, et d'après cela, il est

(1) *Voy.* pour les pesanteurs spécifique, le tableau, p. 252.

permis de soupçonner que, si tous les acides et tous les alcalis pouvoient être obtenus à l'état gazeux, la neutralité résulteroit de la combinaison de volumes égaux d'acide et d'alcali.

Il n'est pas moins remarquable que, soit que l'on obtienne un sel neutre ou un *sous-sel*, leurs élémens se combinent dans des rapports simples qui doivent être considérés comme des limites de leurs proportions. D'après cela, en admettant la pesanteur spécifique de l'acide muriatique, que nous avons déterminée M. Biot et moi (1), et celles des gaz carbonique et ammoniacal, données par MM. Biot et Arago, on trouve que le muriate d'ammoniaque sec est composé de

Ammoniaque	100,0	ou	38,35
A. muriatique	160,7		61,65
			100,00

proportion qui s'éloigne beaucoup de celle de M. Berthollet,

100 d'ammoniaque.
213 d'acide.

(1) Comme le gaz muriatique contient le quart de son poids d'eau, il ne faut prendre pour l'acide muriatique réel que les trois quarts de sa densité.

On trouve de même que le sous-carbonate d'ammoniaque contient

Ammoniaque	100,0	ou	43,98
A. carbonique	127,3		56,02
			100,00

et le carbonate neutre

Ammoniaque	100,0	ou	28,19
A. carbonique	254,6		71,81
			100,00

Il est facile, d'après les résultats précédens, de connoître les rapports de capacité des acides fluoborique, muriatique et carbonique, car puisque ces trois gaz saturent le même volume de gaz ammoniacal, leurs capacités seront entre elles en raison inverse de leurs densités, lorsqu'on aura fait la correction due à l'eau contenue dans l'acide muriatique.

On pourroit conclure déjà que les gaz se combinent entre eux dans des rapports très-simples; mais je vais en donner encore de nouvelles preuves.

D'après les expériences de M. Amédée Berthollet, l'ammoniaque est composée en volume de

100 gaz azote.
300 gaz hydrogène.

J'ai trouvé (1[er]. vol. de la Société d'Arcueil) que l'acide sulfurique est composé de

100 gaz sulfureux.
50 gaz oxigène.

Lorsqu'on enflamme un mélange de 50 parties de gaz oxigène et de 100 de gaz oxide de carbone, provenant de la distillation de l'oxide de zinc et du charbon fortement calciné, ces deux gaz sont détruits et remplacés par 100 parties de gaz acide carbonique. Par conséquent, l'acide carbonique peut être considéré comme composé de

100 gaz oxide de carbone.
50 gaz oxigène.

M. Davy, en faisant l'analyse des diverses combinaisons de l'azote avec l'oxigène, a trouvé, en poids, les proportions suivantes :

	Azote.	Oxigène.
Gaz oxide d'azote	63,30	36,70
Gaz nitreux	44,05	55,95
Acide nitrique	29,50	70,50

En réduisant ces proportions en volumes, on trouve pour le

	G. azote.	G. oxigène.
Gaz oxide d'azote	100	49,5
Gaz nitreux	100	108,9
Acide nitrique	100	204,7

La première et la dernière de ces proportions diffèrent peu de celles de 100 à 50 et de 100 à 200; il n'y a que la seconde qui s'écarte un peu de celle de 100 à 100. La différence n'est cependant pas très-grande, et elle est telle qu'on pourroit l'attendre dans de semblables expériences; mais je me suis assuré qu'elle est entièrement nulle. En brûlant la nouvelle substance combustible de la potasse dans 100 parties en volume de gaz nitreux, il est resté exactement 50 de gaz azote, dont le poids retranché de celui du gaz nitreux, déterminé avec beaucoup de soin par M. Bérard à Arcueil, donne pour résultat que ce dernier gaz est composé en volume de parties égales d'azote et d'oxigène.

On doit donc admettre pour les proportions en volume des combinaisons de l'azote avec l'oxigène :

	G. azote.	G. oxigène.
Gaz oxide d'azote	100	50
Gaz nitreux	100	100
Acide nitrique	100	200

D'après mes expériences qui diffèrent très-peu de celles de M. Chenevix, l'acide muriatique oxigéné est composé en poids de

Oxigène	22,92
Acide muriatique	77,08

En convertissant ces quantités en volume, on trouve que l'acide muriatique oxigéné est formé de

Gaz muriatique	300,0
Gaz oxigène	103,2

proposition qui diffère peu de

Gaz muriatique	300
Gaz oxigène	100 (1)

(1) Dans la proportion en poids de l'acide muriatique oxigéné, l'acide muriatique est supposé privé d'eau, tandis que dans celle en volume, il est supposé combiné avec un quart de son poids d'eau, que depuis la lecture de ce Mémoire nous avons démontré, M. Thenard et moi, être absolument nécessaire à son état gazeux. Mais comme le rapport simple de 300 d'acide à 100 d'oxigène, ne peut être dû au hasard, il faudroit en conclure que l'eau en se combinant avec l'acide muriatique sec, pour former le gaz muriatique ordinaire, ne change pas sensiblement sa pesanteur spécifique. On seroit conduit à la même conclusion par cette considération, que la pesanteur spécifique de l'acide muriatique oxigéné, qui d'après nos expériences ne contient point d'eau, est exactement la même que celle obtenue en ajoutant la densité du gaz oxigène à trois fois celle du gaz muriatique, et en prenant la moitié de cette somme. Nous avons aussi trouvé M. Thenard et moi, que le gaz muriatique oxigéné contient précisément la moitié de son volume de gaz oxigène, et qu'il peut détruire, par conséquent, un volume d'hydrogène égal au sien.

Ainsi il me paroît évident que tous les gaz en agissant les uns sur les autres, se combinent toujours dans les rapports les plus simples; et nous avons vu, en effet, dans tous les exemples précédens, que le rapport de combinaison est de 1 à 1, de 1 à 2, ou de 1 à 3. Il est bien important d'observer que, lorsqu'on considère les poids, il n'y a aucun rapport simple et fini entre les élémens d'une première combinaison : ce n'est que lorsqu'il y en a une seconde entre ces mêmes élémens, que la nouvelle proportion de celui qui a été ajouté est un multiple de la première. Les gaz, au contraire, dans telles proportions qu'ils puissent se combiner, donnent toujours lieu à des composés dont les élémens, en volume, sont des multiples les uns des autres.

Non-seulement les gaz se combinent dans des proportions très-simples, comme on vient de le voir, mais encore la contraction apparente de volume qu'ils éprouvent par la combinaison, a aussi un rapport simple avec le volume des gaz, ou plutôt avec celui de l'un d'eux.

J'ai dit, d'après M. Berthollet, que 100 parties de gaz oxide de carbone, provenant de la distillation de l'oxide de zinc et du charbon fortement calciné, produisent 100 parties de

gaz carbonique en se combinant avec 50 de gaz oxigène. Il résulte de là que la contraction apparente des deux gaz est précisément de tout le volume du gaz oxigène ajouté. La densité du gaz carbonique est donc égale à celle du gaz oxide de carbone, plus la moitié de celle du gaz oxigène : ou, inversement, la densité du gaz oxide de carbone est égale à celle du gaz carbonique, moins la moitié de celle du gaz oxigène. D'après cela, et en prenant la densité de l'air pour unité, on trouve que celle du gaz oxide de carbone est 0,9678, au lieu de 0,9569, que M. Cruickshanks avoit déterminée par l'expérience. On sait, d'ailleurs, qu'un volume donné de gaz oxigène produit un volume égal d'acide carbonique; par conséquent le gaz oxigène, en formant avec le charbon le gaz oxide de carbone, double le volume, de même que le gaz carbonique en passant sur du charbon rouge. Le gaz oxigène produisant un volume égal de gaz carbonique, et la pesanteur de ce dernier étant bien connue, il est facile d'en conclure la proportion de ses élémens. C'est ainsi qu'on trouve que le gaz carbonique est composé de

27,38 carbone.
72,62 oxigène.

et le gaz oxide de carbone de

42,99 carbone.
57,01 oxigène.

En suivant une marche analogue, on trouve de même que, si le soufre prend 100 parties d'oxigène pour produire l'acide sulfureux, il en prend 150 pour produire l'acide sulfurique. En effet, d'après les expériences de MM. Klaproth, Bucholz et Richter, l'acide sulfurique est composé, en poids, de 100 de soufre et 138 d'oxigène.

D'un autre côté, l'acide sulfurique est composé de 2 parties en volume de gaz sulfureux et de 1 de gaz oxigène. Par conséquent le poids d'une certaine quantité d'acide sulfurique doit être le même que celui de 2 parties d'acide sulfureux et de 1 de gaz oxigène, c'est-à-dire $2 \times 2{,}265$, plus $1{,}10359 = 5{,}63359$; attendu que, d'après Kirwan, le gaz sulfureux pèse 2,265, la densité de l'air étant prise pour unité. Mais, d'après la proportion de 100 de soufre à 138 d'oxigène, cette quantité renferme 3,26653 d'oxigène, et si on en retranche 1,10359, il restera 2,16294 pour le poids de l'oxigène renfermé dans 2 parties d'acide sulfureux, ou 1,08147 pour celui de l'oxigène renfermé dans 1 partie.

Or, comme cette dernière quantité ne diffère que de deux centièmes de 1,10359 qui représente le poids d'une partie de gaz oxigène, il faut en conclure que le gaz oxigène, en se combinant avec le soufre pour former le gaz sulfureux, n'éprouve qu'une diminution de volume d'un cinquantième, et qu'elle seroit probablement nulle si les données dont je me suis servi étoient plus exactes. Dans cette dernière supposition, et d'après la pesanteur spécifique du gaz sulfureux de Kirwan, on trouveroit que cet acide est composé de

100,00 soufre.
95,02 oxigène.

Mais si, en partant des proportions précédentes de l'acide sulfurique, on admet, comme cela paroît probable, que 100 de gaz sulfureux renferment 100 de gaz oxigène, et qu'il faut leur en ajouter encore 50 pour les convertir en acide sulfurique, on obtiendra pour les proportions de l'acide sulfureux

100,00 soufre.
92,0 oxigène.

Sa pesanteur spécifique calculée dans ces mêmes suppositions, et rapportée à celle de l'air,

seroit 2,30314, au lieu de 2,2650 que M. Kirwan a trouvée directement (1).

Le phosphore a les plus grands rapports avec le soufre, attendu qu'ils ont à-peu-près l'un et l'autre la même pesanteur spécifique. Par conséquent le phosphore doit prendre deux fois plus d'oxigène pour devenir acide phosphoreux, que pour passer de cet état à celui d'acide phos-

(1) Il seroit nécessaire, pour faire disparoître ces différences, de faire de nouvelles expériences sur la densité du gaz sulfureux, sur la combinaison directe du gaz oxigène avec le soufre, pour voir s'il y a contraction, et sur la combinaison du gaz sulfureux avec le gaz ammoniacal. J'ai trouvé, à la vérité, en chauffant du cinnabre dans du gaz oxigène, que 100 parties de ce gaz ne produisent que 93 parties de gaz sulfureux. Il m'a semblé aussi qu'il falloit moins de gaz sulfureux que de gaz ammoniacal pour obtenir un sel neutre. Mais comme ces expériences n'ont pas été faites dans des circonstances convenables, sur-tout la dernière qui ne peut être faite qu'au moyen de l'eau, le gaz sulfureux se décomposant et laissant précipiter du soufre aussitôt qu'il est mêlé avec le gaz ammoniacal, je me propose avant d'en tirer aucune conséquence, de les reprendre et d'en déterminer exactement toutes les circonstances. Cela est d'autant plus nécessaire, que le gaz sulfureux étant bien connu dans ses proportions, on pourra s'en servir pour analyser le gaz hydrogène sulfuré.

phorique. Et puisque ce dernier est composé d'après Rose de

100,0 phosphore.
114,0 oxigène.

il s'ensuit que l'acide phosphoreux doit contenir

100,0 phosphore.
76,0 oxigène.

Nous avons vu que 100 parties de gaz azote prennent 50 parties de gaz oxigène pour former le gaz oxide d'azote, et 100 de gaz oxigène pour former le gaz nitreux. Dans le premier cas, la contraction est un peu plus forte que le volume du gaz oxigène ajouté; car la pesanteur spécifique du gaz oxide d'azote, calculée dans cette hypothèse, est 1,52092, tandis que celle donnée par M. Davy est 1,61414. Mais il est aisé de faire voir par des expériences de M. Davy, que la contraction apparente est précisément de tout le volume du gaz oxigène ajouté. En faisant passer l'étincelle électrique à travers un mélange de 100 parties de gaz hydrogène et de 97,5 de gaz oxide d'azote, le gaz hydrogène est détruit, et il reste 102 parties de gaz azote renfermant celui qui est presque toujours mêlé avec le gaz hydrogène, et de

plus, un peu de ce dernier gaz échappé à la combustion. Le résidu, toute correction faite, seroit donc à très-peu-près égal en volume au gaz oxide d'azote employé. De même, en faisant passer l'étincelle électrique à travers un mélange de 100 parties de gaz hydrogène phosphuré et de 250 de gaz oxide d'azote, il se forme de l'eau et de l'acide phosphorique, et il reste exactement 250 parties de gaz azote; preuve évidente encore que la contraction apparente des élémens du gaz oxide d'azote est de tout le volume du gaz oxigène ajouté. D'après cette considération, sa pesanteur spécifique rapportée à celle de l'air doit être 1,52092.

La contraction apparente des élémens du gaz nitreux paroît, au contraire, nulle. Si l'on admet, en effet, comme je l'ai fait voir, qu'il est composé de parties égales de gaz oxigène et de gaz azote, on trouve que sa densité, calculée dans l'hypothèse où il n'y auroit aucune condensation de volume, est 1,036, tandis que celle déterminée directement est 1,038.

Saussure a trouvé que la densité de la vapeur de l'eau est à celle de l'air comme 10 est à 14. En supposant que la contraction de volume des deux gaz soit seulement de tout le volume du gaz oxigène ajouté, on trouve au lieu de ce

rapport celui de 10 à 16. Cette différence, et l'autorité d'un physicien aussi distingué que Saussure, sembleroient devoir faire rejeter la supposition que je viens de faire; mais voici plusieurs circonstances qui la rendent très-probable. Elle a d'abord pour elle une très forte analogie; en second lieu, M. Tralès a trouvé par des expériences directes, que le rapport de la densité de la vapeur de l'eau à celle de l'air est de 10 à 14,5, au lieu de 10 à 14. En troisième lieu, quoiqu'on ne connoisse pas très-exactement le volume qu'occupe l'eau en passant à l'état élastique, on sait, d'après les expériences de M. Watt, qu'un pouce cube d'eau produit à-peu-près un pied cube de vapeur, c'est-à-dire un volume 1728 fois plus grand. Or, en admettant le rapport de Saussure, on trouve seulement 1488 pour le volume qu'occupe l'eau lorsqu'elle est en vapeur, et en admettant celui de 10 à 16, on auroit 1700,6. Enfin la réfraction de la vapeur aqueuse, calculée dans l'hypothèse du rapport de 10 à 14, est un peu plus forte que celle donnée par l'observation; mais celle calculée en adoptant le rapport de 10 à 16 concilie beaucoup mieux les résultats de la théorie et de l'expérience. Voilà donc plusieurs considéra-

tions qui rendent très-probable le rapport de 10 à 16.

Le gaz ammoniacal est composé en volume de 3 parties de gaz hydrogène et de 1 de gaz azote, et sa densité comparée à celle de l'air est 0,596; mais, si on suppose que la contraction apparente soit de la moitié du volume total, on trouve 0,594 pour sa densité. Ainsi il est démontré par cet accord presque parfait, que la contraction apparente de ses élémens est précisément de la moitié du volume total, ou plutôt du double de celui de l'azote.

J'ai prouvé précédemment que le gaz muriatique oxigéné étoit composé de 300 parties de gaz muriatique et de 100 de gaz oxigène. En admettant que la contraction apparente des deux gaz soit de la moitié du volume total, on trouve pour sa densité 2,468, et par l'expérience 2,470. Je me suis aussi assuré par plusieurs expériences, que les proportions de ses élémens sont telles, qu'il forme des sels neutres avec les métaux. Par exemple, si on fait passer du gaz muriatique oxigéné sur du cuivre, il se forme du muriate vert légèrement acide, et il se précipite un peu d'oxide de cuivre, parce que ce sel ne peut pas être obtenu par-

faitement neutre. Il suit de là que dans tous les muriates, comme dans l'acide muriatique oxigéné, l'acide réduit en volume est triple de l'oxigène. Il en seroit de même des carbonates et des fluates dont les acides, sous des volumes égaux, ont la même capacité de saturation que l'acide muriatique.

On voit donc, par ces divers exemples, que la contraction qu'éprouvent deux gaz en se combinant suit un rapport à-peu-près exact avec leur volume, ou plutôt avec celui de l'un d'eux. Il n'existe, en effet, que de très-petites différences entre les densités des composés obtenues par le calcul et celles que donne l'expérience, et il est probable, qu'en se livrant à de nouvelles recherches, on les verroit disparoître complètement.

En se rappelant cette grande loi de l'affinité chimique, que toute combinaison donne lieu à un rapprochement des molécules élémentaires, on conçoit difficilement pourquoi le gaz oxide de carbone est plus léger que le gaz oxigène. C'est même la principale raison sur laquelle s'est appuyé M. Berthollet pour admettre l'existence de l'hydrogène dans ce gaz, et expliquer par là sa foible densité. Mais il me semble que la difficulté provient de ce qu'on suppose que le

rapprochement des molécules élémentaires est représenté dans les gaz par la diminution de volume qu'ils éprouvent en se combinant. Cette supposition n'est pas toujours vraie, et l'on pourroit citer plusieurs combinaisons gazeuses dont les molécules constituantes seroient très-rapprochées, quoique la diminution de volume fût nulle, et qu'il y eût même dilatation. Tel est le gaz nitreux considéré comme formé directement de gaz azote et de gaz oxigène, ou de ce dernier et de gaz oxide d'azote. Dans le premier cas, il n'y a point diminution de volume, et dans le second il y auroit au contraire dilatation, puisque 100 parties de gaz oxide d'azote et 50 de gaz oxigène en produiroient 200 de gaz nitreux. On sait encore que le gaz carbonique représente exactement un volume égal de gaz oxigène, et que l'affinité qui réunit ses élémens est très-forte. Cependant, si l'on admettoit que la condensation des élémens a un rapport immédiat avec la condensation de volume, on en concluroit, à la vérité contre l'expérience, qu'elle est nulle. Autrement il faudroit supposer que si le carbone étoit à l'état gazeux, il se combineroit à volume égal, ou dans toute autre proportion, avec l'oxigène, et qu'alors la condensation apparente

seroit de tout le volume du carbone gazeux. Mais si l'on fait cette supposition pour l'acide carbonique, on peut aussi la faire pour le gaz oxide de carbone, en admettant, par exemple, que 100 parties de carbone gazeux, en se combinant avec 50 de gaz oxigène, en produiroient 100 de ce gaz. Quoi qu'il en soit de ces suppositions qui ne peuvent servir qu'à faire concevoir que le gaz oxigène peut produire un composé plus léger que lui, en se combinant avec un corps solide, on doit admettre comme vérité fondée sur un très-grand nombre d'observations, que la condensation qu'éprouvent les molécules de deux corps qui se combinent, particulièrement de deux gaz, n'a point de rapport immédiat avec la condensation de volume, puisqu'on voit souvent que pendant que l'une est très-forte, l'autre est très-foible ou même nulle.

L'observation que les combustibles gazeux se combinent avec le gaz oxigène dans les rapports simples de 1 à 1, de 1 à 2, de 1 à $\frac{1}{2}$, peut nous conduire à déterminer la densité des vapeurs des corps combustibles, ou au moins à approcher beaucoup de cette détermination. Si l'on suppose, en effet, tous les corps combustibles à l'état gazeux, un volume déterminé de chacun d'eux absorberoit un volume

égal d'oxigène, ou le double ou seulement la moitié. Et comme on connoît la proportion d'oxigène que prend chaque corps combustible à l'état solide ou liquide, il suffit de convertir l'oxigène en volume et d'y convertir aussi le combustible, d'après la condition que sa vapeur soit égale au volume du gaz oxigène, ou au double, ou à la moitié. Par exemple, le mercure est susceptible de deux degrés d'oxidation, et on peut comparer le premier au gaz oxide d'azote. Or, d'après MM. Fourcroy et Thenard, 100 parties de mercure en absorbent 4,16, qui, réduites en gaz, occuperoient un espace représenté par 8,20. Ces 100 parties de mercure réduites en vapeurs devront donc occuper un espace double, c'est-à-dire, 16,40. On conclut de là que la densité de la vapeur de mercure est 12,01 fois plus dense que celle du gaz oxigène, et que le métal en passant de l'état liquide à l'état gazeux, prend un volume 961 fois plus grand.

Je ne m'occuperai pas plus longtems de ces déterminations, parce qu'elles ne sont fondées que sur des analogies, et que d'ailleurs il est aisé de les multiplier. Je terminerai ce Mémoire par examiner si les combinaisons se font dans des proportions constantes ou variables;

les expériences que je viens de rapporter me conduisent à la discussion de ces deux opinions.

D'après l'idée ingénieuse de M. Dalton, que les combinaisons se font d'atôme à atôme, les divers composés que deux corps peuvent former seroient produits par la réunion d'une molécule de l'un avec une molécule de l'autre, ou avec deux ou avec un plus grand nombre, mais toujours sans intermédiaires. MM. Thomson et Wollaston rapportent, en effet, des expériences qui semblent confirmer cette théorie. Le premier a trouvé que le suroxalate de potasse contient deux fois plus d'acide qu'il n'en faut pour saturer l'alcali; et le second, que le sous-carbonate de potasse contient, au contraire, deux fois plus d'alcali qu'il n'en faudroit pour saturer l'acide.

Les résultats nombreux que j'ai fait connoître dans ce Mémoire, sont aussi très-favorables à cette théorie. Mais M. Berthollet qui pense que les combinaisons se font d'une manière continue, cite pour preuve de son opinion les sulfates acides, le verre, les alliages et les mélanges de divers liquides, composés tous très-variables dans leurs proportions, et il insiste principalement sur l'identité de la force qui produit

les combinaisons chimiques et les dissolutions.

Ces deux opinions ont donc chacune en leur faveur un très-grand nombre de faits ; mais quoique entièrement opposées en apparence, il est aisé de les concilier.

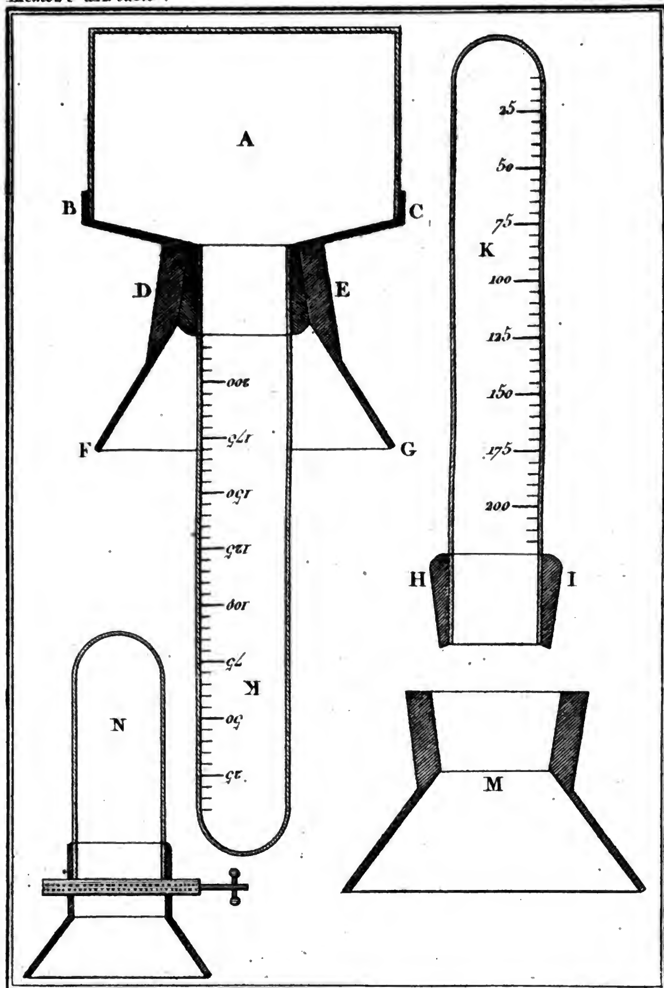
Il faut d'abord admettre, avec M. Berthollet, qne l'action chimique s'exerce indéfiniment d'une manière continue entre les molécules des corps, quels que soient leur nombre et leur rapport, et que, en général, on peut obtenir des composés à proportions très-variables. Mais ensuite, il faut admettre en même tems, qu'outre l'insolubilité, la cohésion et l'élasticité qui tendent à produire des combinaisons dans des proportions fixes, l'action chimique s'exerce plus puissamment lorsque les élémens sont entre eux dans des rapports simples, ou dans des proportions multiples les unes des autres, et qu'elle produit alors des composés qui se séparent plus aisément. On concilie de cette manière les deux opinions, et on maintient cette grande loi chimique : que toutes les fois que deux substances sont en présence l'une de l'autre, dans leur sphère d'activité, elles agissent par leurs masses, et donnent en général des composés à proportions

très-variables, à moins que ces proportions ne soient déterminées par des circonstances particulières.

CONCLUSION.

J'ai fait voir dans ce Mémoire que les combinaisons des substances gazeuses, les unes avec les autres, se font toujours dans les rapports les plus simples, et tels qu'en représentant l'un des termes par l'unité, l'autre est 1 ou 2 ou au plus 3. Ces rapports de volume ne s'observent point dans les substances solides et liquides, ou lorsqu'on considère les poids, et ils sont une nouvelle preuve que ce n'est effectivement qu'à l'état gazeux que les corps sont placés dans les mêmes circonstances et qu'ils présentent des lois régulières. Il est remarquable de voir que le gaz ammoniacal neutralise exactement un volume semblable au sien des acides gazeux, et il est probable que si les acides et les alcalis étoient à l'état élastique, ils se combineroient tous, à volume égal, pour produire des sels neutres. La capacité de saturation des acides et des alcalis, mesurée par les volumes seroit donc la même, et ce seroit peut-être la vraie manière de

l'évaluer. Les contractions apparentes de volume qu'éprouvent les gaz en se combinant, ont aussi des rapports simples avec le volume de l'un d'eux, et cette propriété est encore particulière aux substances gazeuses.



Moisy Sculp.

Sur la vapeur nitreuse, et sur le gaz nitreux considéré comme moyen eudiométrique.

PAR M. GAY-LUSSAC.

Lu à l'Institut le 13 mars 1809.

IL n'y a peut être pas d'objet en chimie sur lequel on soit moins d'accord que sur les combinaisons que le gaz nitreux forme avec le gaz oxigène. Priestley qui a le premier indiqué son usage pour l'analyse de l'air, avoit trouvé qu'une partie en volume de gaz oxigène en absorbe 1,97, et qu'il falloit, par conséquent, diviser par 2,97 l'absorption produite par le mélange du gaz nitreux avec l'air. Ingenhous a trouvé ensuite qu'il falloit diviser cette absorption par 4,5; Lavoisier, par 2,72 ou 2,83, et Schérer, par 5. Les résultats que M. Humboldt avoit obtenus en mêlant de l'air atmosphérique avec du gaz nitreux, sont encore différens; mais admettant d'après Schéele et

Lavoisier 0,28 de gaz oxigène dans l'atmosphère, au lieu de 0,21 qu'elle contient réellement, et induit en erreur par cette proportion, il avoit trouvé 3,5 ou 3,6; tandis qu'en mêlant du gaz nitreux avec un air artificiel, il obtenoit 3,9 et 4,2 dont la moyenne, comme on le verra par la suite, s'éloigne très-peu de la vérité. Enfin M. Dalton a conclu, d'après de nouvelles recherches, que le gaz oxigène peut se combiner en deux proportions avec le gaz nitreux, et que 1 partie du premier peut en absorber 1,71 du second, ou le double 3,42; mais on verra que ces deux nombres, vrais pour les circonstances dans lesquelles M. Dalton a opéré, n'indiquent, ni l'un ni l'autre, aucune des combinaisons que le gaz oxigène peut former avec le gaz nitreux. La cause des différences de ces résultats est trop connue pour que j'entreprenne de les discuter : je me contenterai de rapporter les expériences qui m'ont conduit à déterminer exactement la nature des combinaisons du gaz nitreux avec le gaz oxigène, et à rendre l'usage de l'eudiomètre à gaz nitreux parfaitement sûr.

Je rappellerai d'abord que j'ai prouvé dans le Mémoire précédent, que le gaz nitreux est composé en volume de parties égales de gaz

oxigène et de gaz azote, et que sa densité est précisément la moyenne de celles de ces deux gaz ; ou autrement que 100 parties de gaz oxigène et 100 de gaz azote en produisent 200 de gaz nitreux : je rappellerai encore que l'acide nitrique est composé, en volume, de 100 parties de gaz azote et 200 de gaz oxigène. Il est évident d'après cela que l'acide nitrique peut être considéré comme composé de 100 parties de gaz oxigène et 200 de gaz nitreux ; car puisqu'il y a dans ce dernier autant de gaz oxigène que de gaz azote, et que la diminution de volume est nulle, on aura encore pour la composition de l'acide nitrique le rapport de 100 de gaz azote à 200 de gaz oxigène.

Maintenant si l'on met sur l'eau dans un tube de 2 à 3 centimètres de diamètre, 200 parties de gaz nitreux, et qu'on y fasse passer ensuite 200 parties de gaz oxigène, on aura une absorption de 300 parties et un reste de 100 de gaz oxigène. L'acide qui s'est formé est donc de l'acide nitrique ; et, en effet, en le saturant avec la potasse on obtient du nitrate de potasse. Mais si on ne met plus le gaz oxigène en excès ; si, par exemple, on en met d'abord 100 parties dans le tube, et qu'on

ajoute ensuite 400 parties de gaz nitreux, l'absorption est de 400 parties, et il en reste 100 de gaz nitreux. En faisant le mélange dans un tube un peu large, l'absorption ne varie pas sensiblement, pourvu qu'on n'agite pas ; parce que, comme on sait, l'eau peut dissoudre 11 à 12 centièmes de son volume de gaz nitreux. L'acide qu'on obtient dans ce cas est différent de celui obtenu précédemment ; car au lieu d'être composé comme lui de 100 de gaz oxigène et 200 de gaz nitreux, il renferme 100 du premier gaz et 300 du second. De plus, lorsqu'on le sature par la potasse, on obtient du nitrite de potasse, cristallisant en petites aiguilles, et donnant avec les acides des vapeurs rouges très-abondantes. L'acide produit est donc l'acide nitreux, et la vapeur rouge qui est le résultat immédiat de la combinaison de l'oxigène avec trois fois son volume de gaz nitreux, est la vraie vapeur nitreuse, ou l'acide nitreux à l'état de gaz.

Mais voici encore une autre manière très-simple de faire voir que le gaz oxigène absorbe trois fois son volume de gaz nitreux pour former la vapeur nitreuse. M. Thenard a trouvé qu'en mêlant dans un ballon vide 35 parties de gaz oxigène avec 100 de gaz nitreux, c'est-

à-dire avec environ trois fois son volume, et y introduisant ensuite de l'eau, l'absorption étoit à-peu-près complète.

Il n'est pas nécessaire dans les expériences que j'ai rapportées, de mettre l'un ou l'autre des deux gaz le premier; il suffit pour avoir de l'acide nitrique ou de l'acide nitreux, de faire dominer dans le mélange le gaz oxigène ou le gaz nitreux. Ainsi on obtient de l'acide nitrique en mettant d'abord dans le tube 200 parties de gaz oxigène, et en ajoutant ensuite peu-à-peu du gaz nitreux jusqu'à ce que tout l'oxigène ait disparu. Les absorptions sont toujours constantes, ou à très-peu près; dans un cas, elles sont de 100 d'oxigène et 200 de gaz nitreux, et on a pour produit de l'acide nitrique; dans l'autre elles sont de 100 d'oxigène et 300 de gaz nitreux, et on a de l'acide nitreux.

Ces résultats font voir que la vapeur nitreuse et l'acide nitreux qu'elle forme en se dissolvant dans l'eau, sont des composés toujours les mêmes, toujours constans dans leurs proportions. On trouve, il est vrai, dans plusieurs auteurs que la vapeur nitreuse est très-variable, difficile à coërcer, et que l'acide nitreux n'est pas un acide particulier, comme

les acides sulfureux et phosphoreux, parce que d'après l'idée qu'on s'en étoit formée, cet acide n'étoit autre chose que l'acide nitrique blanc, tenant plus ou moins de gaz nitreux en dissolution. Mais les expériences que j'ai rapportées, à l'appui desquelles je peux citer l'opinion de M. Thenard qui regardoit, depuis plusieurs années, l'acide nitreux comme un acide particulier, ne doivent plus laisser aucun doute sur cet objet.

En mêlant du gaz oxigène avec du gaz nitreux dans une proportion quelconque, on obtient toujours, à la vérité, une vapeur d'un rouge plus ou moins foncé; mais ce phénomène n'indique point que tout le mélange gazeux soit entré en combinaison, et on ne peut en conclure qu'il se soit formé une vapeur nitreuse particulière. Lorsque les deux gaz sont dans des proportions convenables, l'absorption de la vapeur formée est prompte et complète; si, au contraire, l'un des deux gaz domine beaucoup, il empêche la vapeur nitreuse d'avoir le contact de l'eau et de s'y dissoudre facilement, et c'est pour cette raison qu'on l'a regardée quelquefois comme très-difficile à coërcer. Ce phénomène n'a rien de surprenant, et il est le même que celui que

présente le gaz carbonique avec l'eau ; car, s'il est pur, il est absorbé complètement, et s'il est mêlé d'air, ou d'un gaz insoluble, son absorption devient très-difficile et reste incomplète.

Quant à l'acide nitreux, il est aussi très-aisé de se former une idée exacte de sa nature et de ses modifications particulières. La meilleure manière de le former est de dissoudre la vapeur nitreuse dans l'eau, parce qu'alors on est sûr de l'avoir parfaitement pur. En raison de la quantité de gaz acide nitreux qui aura été absorbée, on aura des acides plus ou moins forts, plus ou moins colorés. L'eau prend d'abord une teinte bleue, variable dans son intensité, puis lorsqu'elle a absorbé une plus grande quantité de gaz acide nitreux et qu'elle a acquis par là plus de densité, elle paroît verte, et enfin lorsque la quantité de gaz acide nitreux est encore plus grande, elle est colorée en jaune orangé, plus ou moins foncé. On a toujours, dans ces diverses circonstances, de l'acide nitreux, et on peut passer de celui qui est coloré en jaune à celui qui l'est en vert, et de celui-ci à l'acide coloré en bleu ; il suffit pour cela de leur ajouter de l'eau pour les ramener au même degré de

densité qu'ils ont lorsqu'on les obtient par la dissolution du gaz acide nitreux dans l'eau.

Mais ce n'est pas là le seul moyen d'obtenir de l'acide nitreux. Lorsqu'on fait passer du gaz nitreux dans de l'acide nitrique plus ou moins concentré, on obtient de l'acide nitreux coloré de diverses teintes en raison de la densité de l'acide nitrique employé, et qui est mêlé de plus ou moins de ce dernier acide. Si l'acide nitrique est très-fort il se colore en jaune de diverses nuances, et ne passe ni par la couleur bleue, ni par la couleur verte ; s'il est moins concentré il se colore en vert foncé, et ne passe jamais au jaune quoiqu'on introduise beaucoup de gaz nitreux ; et enfin s'il est moins concentré encore il prend une teinte bleue-verte en absorbant le gaz nitreux, et n'en change plus.

Lorsqu'on a de l'acide nitreux coloré en jaune, on peut le faire passer au vert et au bleu, en ajoutant de l'eau pour diminuer sa densité ; de sorte qu'on voit clairement par là que la couleur de l'acide nitreux dépend de la densité du liquide, et on explique pourquoi on ne peut pas faire passer de l'acide nitreux vert à la couleur jaune en y faisant passer beaucoup de gaz nitreux. On conçoit aussi

pourquoi on peut, au contraire, changer la couleur jaune de l'acide nitreux en vert, et même en bleu, en y faisant passer beaucoup de gaz nitreux : c'est qu'une fois que l'acide nitrique est complètement saturé de gaz nitreux et qu'il est changé en acide nitreux, si l'on continue à faire passer du gaz, il emporte avec lui un peu d'acide sous forme de vapeur nitreuse, et affoiblit par conséquent de plus en plus la densité de l'acide nitreux ; effet qui seroit encore le même si, au lieu de gaz nitreux, on y faisoit passer un gaz quelconque qui n'auroit aucune action chimique sur l'acide.

Il seroit indifférent pour la théorie de l'acide nitreux, de supposer que c'est le gaz nitreux qui se combine avec l'acide nitrique, ou qu'il le décompose et lui enlève une portion d'oxigène. Mais d'après les considérations que j'ai exposées dans le Mémoire précédent, sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres, la première supposition paroîtroit la mieux fondée. En effet, en supposant l'acide nitreux formé par le gaz oxigène et le gaz nitreux, on a le rapport simple de 1 à 3; au lieu que si on le suppose formé directement d'oxigène et d'azote on a le rapport de 3 à 5, qui n'est pas aussi simple que le précédent.

Quoi qu'il en soit, il n'en est pas moins toujours évident que l'acide nitrique peut être considéré comme composé de 100 d'oxigène et 200 de gaz nitreux, et l'acide nitreux de 100 d'oxigène et 300 de gaz nitreux. Mais ces résultats ne sont pas d'accord avec ceux de M. Dalton, publiés dans le *Phil. Mag. vol.* XXIII et donnés par extrait dans le 6e. vol., pag. 161 de la Chimie de M. Thomson. Suivant ce célèbre physicien, 21 mesures de gaz oxigène peuvent s'unir avec 36 mesures de gaz nitreux, ou avec deux fois 36 = 72 mesures; c'est-à-dire que, dans un cas, 100 d'oxigène prennent 171,4 de gaz nitreux, et dans l'autre 342,8; mais d'après mes expériences la première proportion de gaz nitreux est trop petite, et la seconde est trop grande, et d'ailleurs les rapports de combinaison des deux gaz n'étant pas simples, il faut en conclure qu'ils ne sont pas exacts; d'autant plus que j'ai prouvé, pour l'acide nitrique particulièrement, qu'il est composé de 100 d'oxigène et 200 de gaz nitreux qui reviennent à 100 d'azote et 200 d'oxigène.

Les considérations que je viens de présenter rendent très-claire la théorie de l'acide nitreux, et on peut les réduire à une expression très-simple.

Le gaz nitreux est composé de volumes égaux de gaz oxigène et de gaz azote, et la contraction apparente de leur volume est nulle; car 100 de l'un et 100 de l'autre produisent exactement 200 de gaz nitreux.

L'acide nitrique est composé de 100 parties de gaz azote et 200 de gaz oxigène, ou de 100 de gaz oxigène et 200 de gaz nitreux.

La vapeur nitreuse, ou, pour mieux dire, le gaz acide nitreux, résulte de la combinaison de 100 de gaz oxigène avec 300 de gaz nitreux; de sorte qu'en faisant dominer tantôt le gaz oxigène, et tantôt le gaz nitreux, on obtient 300 d'absorption et pour produit de l'acide nitrique, ou 400 d'absorption et pour produit de l'acide nitreux. Le gaz acide nitreux est une substance identique et très-soluble dans l'eau qu'il colore d'abord en bleu, puis en vert et enfin en jaune orangé. Ce même gaz acide dissous dans l'eau forme l'acide nitreux qui est aussi constant dans sa nature, formant des sels particuliers, et tout-à-fait analogue aux acides phosphoreux et sulfureux, avec cette différence cependant que ses élémens sont plus mobiles. L'acide nitreux s'obtient en combinant directement le gaz nitreux avec le gaz oxigène, ou en le faisant passer à travers l'acide

nitrique ; mais dans ce dernier cas il n'est pas pur. Les couleurs produites par la dissolution du gaz nitreux dans l'acide nitrique dépendent de la densité de cet acide ; s'il est très-foible on ne peut obtenir que la couleur bleue ; s'il est plus concentré on a la couleur verte, et enfin, s'il l'est encore davantage on a la couleur jaune orangé.

Ces faits très-peu nombreux constituent la théorie de la formation des acides nitreux et nitrique, au moyen du gaz nitreux et du gaz oxigène, et ils expliquent parfaitement la différence des résultats de tous ceux qui s'en sont occupés. Il ne s'agit plus que de montrer comment on peut rendre l'usage du gaz nitreux pour l'analyse de l'air parfaitement sûr.

J'ai déja dit que l'on obtient de l'acide nitrique et une absorption représentée par 3, ou de l'acide nitreux et une absorption représentée par 4, toutes les fois que c'est le gaz oxigène ou le gaz nitreux qui dominent dans le mélange de ces deux gaz. Or, puisqu'il s'agit d'enlever tout l'oxigène à l'air, on doit mettre le gaz nitreux en excès avec lui, et obtenir alors une absorption quatre fois plus grande que le volume du gaz oxigène qu'il renferme. Malgré cette précaution, si on faisoit le mélange

dans un tube très-étroit, la vapeur nitreuse ne seroit absorbée que difficilement par l'eau, à cause de son peu de contact avec elle, et il deviendroit nécessaire d'agiter; mais alors il s'absorberoit aussi du gaz nitreux. C'est pour cette raison qu'en mêlant 100 parties d'air avec 100 de gaz nitreux, on a obtenu des absorptions très-variables dont la moyenne seroit 93; tandis que l'air renfermant seulement 21 centièmes d'oxigène, l'absorption eût dû être seulement quatre fois plus grande ou 84. Il ne seroit pas non plus indifférent de mettre le gaz nitreux dans le tube avant ou après l'autre gaz; car si on le mettoit le premier il pourroit se former et de l'acide nitreux et de l'acide nitrique. Connoissant ces deux causes d'erreur il est facile de les éviter en opérant comme je vais l'indiquer.

Au lieu de choisir un tube très-étroit, il faut prendre un tube très-large, un gobelet, par exemple, et après y avoir introduit 100 parties d'air y faire passer 100 parties de gaz nitreux. Il se manifeste à l'instant une vapeur rouge qui disparoît très-promptement sans agitation, et après une demi-minute, ou une minute au plus, l'absorption peut être regardée comme complète. On fait passer le résidu dans un

tube gradué, et on trouve que l'absorption est presque constamment de 84 parties, dont le quart 21 indique la quantité de gaz oxigène contenu dans l'air. J'ai beaucoup varié ces analyses et j'ai toujours trouvé un accord parfait entre elles. Mais pour m'assurer si on pouvoit se servir du gaz nitreux pour analyser des mélanges gazeux, contenant plus ou moins d'oxigène que l'air atmosphérique, j'ai analysé de l'air dans lequel M. Humboldt avoit fait respirer divers animaux, pendant que de son côté il l'analysoit avec l'eudiomètre de Volta.

1°. 100 parties d'un air retiré par l'ébullition de l'eau dans laquelle des poissons avoient respiré, mêlées avec 100 parties de gaz nitreux, ont donné une absorption de 62 parties, dont le quart représentant le gaz oxigène est 15,5. Ce même air analysé par M. Humboldt avec le gaz hydrogène lui a donné 15,2 d'oxigène.

2°. 100 parties d'un autre air dans lequel un chat avoit respiré jusqu'au point d'être asphixié, ont donné avec 50 parties de gaz nitreux une absorption de 30,8, représentant 7,7 d'oxigène. M. Humboldt y en avoit trouvé 7,6.

3°. Un air factice dans lequel l'hydrogène

avoit indiqué 11,3 d'oxigène, analysé par le gaz nitreux a donné 11,7.

4°. 100 parties d'un air retiré par l'ébullition de l'eau dans laquelle des poissons avoient vécu longtems, ont donné avec 50 de gaz nitreux 5,1 d'oxigène, et 4,9 par le gaz hydrogène.

On voit par ces résultats et par ceux que j'ai rapportés précédemment, que le gaz oxigène, soit pur, soit mêlé avec beaucoup d'azote, absorbe constamment 3 parties de gaz nitreux, lorsque celui-ci domine dans le mélange. On a par conséquent l'avantage de pouvoir faire servir le gaz nitreux à l'analyse de l'air, et d'évaluer le gaz oxigène par une absorption quatre fois plus grande que son volume. Les erreurs que l'on peut commettre ne portent donc que pour un quart sur l'oxigène, et comme on ne peut jamais se tromper de quatre degrés, il s'ensuit que l'on peut évaluer l'oxigène dans un mélange gazeux à beaucoup moins d'un centième près. Il n'y a qu'une légère attention à avoir ; on ne doit point agiter, et il faut que le gaz nitreux soit toujours en excès sans qu'il domine trop ; car étant un peu soluble dans l'eau, il y en auroit d'autant plus d'absorbé qu'il seroit moins mélangé : néan-

moins, même dans ce cas, l'erreur ne porteroit jamais pour un centième sur l'oxigène, sur-tout en employant l'appareil dont je vais donner la description, et qui est à peu de chose près celui dont se sert M. Humboldt pour évaluer l'acide carbonique dans un gaz, ou pour analyser l'air par le gaz nitreux et l'acide muriatique oxigéné.

A. Vase de verre large à fond plat, contenant à-peu-près 250 parties du tube gradué *K*, et fermé par une pièce de cuivre *BFGC*. Cette pièce est composée d'une partie *BC* faisant légèrement entonnoir; d'une douille *DE* usée à l'émeri et destinée à recevoir exactement la virole *HI* du tube *K*; enfin d'un entonnoir *FG*.

K. Tube gradué contenant 200 parties.

M. Entonnoir de cuivre pouvant s'adapter au tube précédent pour y introduire les gaz.

N. Mesure contenant 100 parties du tube *K*.

Pour opérer exactement, on met une mesure de l'air à analyser dans le tube gradué *K*, on s'assure du nombre de parties qu'elle contient, et on la fait passer ensuite dans le vase *A*. On mesure de même le gaz nitreux que l'on mêle promptement avec l'air, en engageant le tube comme on le voit dans l'appareil, et sans agiter.

Quelques minutes après le mélange on renverse l'appareil ; le gaz résidu monte dans le tube, on sépare le tube du vase *A* pour rétablir l'équilibre de pression, et on évalue le résidu. L'absorption totale divisée par 4 donnera la quantité d'oxigène.

Densités de diverses substances gazeuses, simples ou composées.

SUBSTANCES.	Densités déterminées par l'expérience.		Densités calculées d'après la proportion des élémens et la contraction de volume.	
Air atmosphérique...	1,00000	Biot et Arago.		
Gaz oxigène.......	1,10359			
Gaz azote..........	0,96913			
Gaz hydrogène......	0,07321			
Gaz acide carbonique.	1,5196.			
Gaz ammoniacal....	0,59669	....	0,59438	en supposant que la contraction des élém. soit de la moitié du volume total.
Gaz muriatique.....	1,278	Biot et Gay Lussac.		
Gaz oxide d'azote...	1,61414	Davy.	1,52092	en supposant la contraction des élém. de tout le volume du gaz oxigène.
	1,36293	Berthollet.		
Gaz nitreux........	1,0788	Bérard, à Arcueil..	1,03636	en supposant la contraction des élém. de moitié du volume total.
Gaz sulfureux.......	2,265	Kirwan....		
Gaz oxide de carbone.	0,9569	Cruickshanks.	0,96782	en suppos'. que 100 d'acide carbon. produisent 100 de gaz ox. carbon., en perdant 50 d'oxig.
Vapeur d'eau.......	0,6896	Tralès.....	0,625	en supposant la contraction des gaz de tout le vol. du gaz oxigène.
Gaz muriat. oxigéné.	2,470	Thenard et Gay-Lussac.	2,468	en supposant que la condensation soit de la moitié du volume total.

Proportions de plusieurs composés dont les élémens sont gazeux.

SUBSTANCES.	Proportions en volume.		Proportions en poids.	
Muriate d'ammon.	100 gaz amal.	100 gaz mur..	ammo. 38,35	ac. mur. 61,65
Carbonate d'ammoniaque neutre...	100 *idem*....	100 gaz carb..	*idem* 28,19	ac. car. 71,81
Sous-carb. d'amqe.	100 *idem*....	50 *idem*....	*idem* 43,98	*idem* 56,02
Fluoborate d'amque.	100 *idem*....	100 g. fluobor.		
Sous-fluoborate d'ammoniaque	100 *idem*....	50 *idem*.		
Eau............	100 gaz hydr.	50 gaz oxig.	oxigène 86,733	hydr. 13,267
Gaz oxide d'azote..	100 azote....	50 oxigène..	azote 63,72	oxig. 36,28
Gaz nitreux......	100 *idem*....	100 *idem*....	*idem* 46,757	*idem* 53,243
Acide nitrique....	100 *idem*....	200 *idem*....	*idem* 30,512	*idem* 69,488
Acide nitrique....	200 g. nitreux	100 gaz oxig.	*idem*	*idem*
Gaz acide nitreux..	300 *idem*....	100 *idem*....	azote 34,507	*idem* 65,493
Ammoniaque.....	100 azote....	300 hydrog...	*idem* 81,525	hydr. 18,475
Acide sulfurique..	100 sulfureux	50 gaz oxig..	soufre 42,016	oxig. 57,984
Acide sulfureux...	....	....	*idem* 52,083	*idem* 47,91
A.muriaque oxigéné	300 g. murque.	100 oxigène. .	A. murque. 77,65	oxig. 22,35
100 G.carbonique.	100 g. oxide de carbone.	50 gaz oxig..	carbone 27,376	oxig. 72,624
100 G. carbonique	....	100 oxigène...	*idem*	*idem*
100 G. oxide de carbone.......	50 gaz oxig..	....	carbone 42,99	oxig. 57,01

Sur une propriété des forces répulsives qui agissent sur la lumière.

PAR M. MALUS.

DANS mon dernier Mémoire (page 143) j'ai annoncé que la lumière réfléchie à la surface des corps diaphanes, acquiert de nouvelles propriétés qui la distinguent essentiellement de celle qui émane directement des corps lumineux.

J'ai continué depuis mes recherches sur le même sujet, et en soumettant au calcul le résultat de mes expériences, je suis parvenu à des conséquences remarquables qui jettent un nouveau jour sur le mode d'action que les corps exercent sur la lumière.

J'avois observé que lorsque la lumière est réfléchie sous un certain angle par la surface d'un corps diaphane, elle acquiert les propriétés des rayons qui ont été soumis à l'action de la double réfraction; en partant de cette remarque, je suis parvenu avec de simples

substances diaphanes, à modifier des rayons de lumière, de manière à ce qu'ils échappent entièrement à la réflexion partielle qu'on observe ordinairement à la surface de ces corps. Je fais traverser un nombre quelconque de ces substances, par un rayon solaire, sans qu'aucune de ses molécules soit réfléchie, ce qui donne un moyen de mesurer avec exactitude la quantité de lumière que ces corps absorbent; problème que la réflexion partielle rendoit impossible à résoudre.

La lumière qui a éprouvé cette modification se comporte d'une manière analogue avec les corps opaques polis. Sous des angles déterminés, elle cesse de se réfléchir et se trouve totalement absorbée, tandis qu'en deça et au-delà de ces angles elle est réfléchie en partie à la surface de ces corps.

Lorsqu'on fait tomber un rayon solaire sur une glace polie et non étamée, ce rayon est réfléchi en partie à la première et à la seconde surface, et son intensité augmente avec l'angle d'incidence compté de la perpendiculaire; c'est-à-dire qu'elle est d'autant plus grande que le rayon est plus incliné sur la face réfléchissante.

Mais si la lumière directe est soumise à cette

loi d'intensité, celle qui a déja été réfléchie suit une loi toute différente lorsqu'elle est de nouveau réfléchie par une seconde glace. Dans certaines directions, au lieu d'augmenter d'intensité avec l'angle d'incidence, elle diminue, au contraire, et après avoir atteint un certain *minimum*, elle commence à augmenter suivant la même loi que la lumière directe. Ces *minima* sont relatifs, soit à l'inclinaison du rayon sur les surfaces réfléchissantes, soit à l'angle que ces surfaces forment entre elles, en sorte que la lumière réfléchie par la seconde glace est fonction de ces trois angles. Cette fonction a un *minimum* absolu, c'est-à-dire, pour lequel l'intensité de la lumière réfléchie par la seconde glace est absolument nulle. Le calcul m'a conduit directement aux circonstances qui donnent ce *minimum*, et je l'ai vérifié par une expérience très-simple que je vais décrire.

Si on prend deux glaces inclinées l'une à l'autre de 70°22′; si ensuite on conçoit entre ces deux glaces une ligne qui fasse avec l'une et l'autre un angle de 35°25′, tout rayon réfléchi par une des glaces parallèlement à cette ligne, ne sera pas réfléchi de nouveau par la seconde; il la pénétrera sans qu'aucune de ses molécules éprouve l'action des forces répulsives qui

produisent la réflexion partielle. En deça et au-delà des angles que j'ai indiqués, le phénomène cessera d'avoir lieu, et plus on s'éloignera de ces limites dans un sens ou dans l'autre, plus la quantité de lumière réfléchie augmentera.

Cette faculté de pénétrer entièrement les corps diaphanes que la lumière a acquise par une première réflexion, elle la perd ou la conserve dans diverses circonstances que j'ai étudiées, ce qui m'a conduit à la loi suivant laquelle s'opère ce singulier phénomène.

Si on fait tourner une seconde glace autour du premier rayon réfléchi *a* en faisant constamment, avec lui, un angle de 35°25′, et si dans un plan perpendiculaire à ce rayon on conçoit deux lignes l'une *b* parallèle à la première glace, et l'autre *c* parallèle à la seconde, la quantité de lumière réfléchie par celle-ci est proportionnelle au carré du cosinus de l'angle compris entre les lignes *bc*, elle est à son *maximum* quand ces lignes sont parallèles, et nulle lorsqu'elles sont perpendiculaires. En sorte que les limites du phénomène se rapportent à trois axes rectangulaires *abc* dont l'un est parallèle à la direction du rayon, l'autre à la première surface réfléchissante, et enfin le troisième perpendiculaire aux deux premiers.

Substituons à la seconde glace un miroir métallique, et nommons $a'b'c'$ les axes rectangulaires du second rayon analogues aux axes abc du premier. Si on reçoit ce rayon sur une glace polie non étamée, et qui fasse avec lui un angle de 35°25′, on remarque les phénomènes suivans qui sont indépendans de l'angle d'incidence sur le miroir métallique. Si b' est parallèle à b, c'est-à-dire si le miroir métallique est parallèle à l'axe b, le rayon qu'il réfléchit conserve ses propriétés par rapport à une glace située parallèlement à l'axe c' : il la pénètre en entier : si b' est parallèle à c, le rayon réfléchi conserve ses propriétés pour une glace parallèle à l'axe b'.

Dans les positions intermédiaires la quantité de lumière qui aura conservé sa propriété pour une glace parallèle à l'axe b', est proportionnelle au carré du sinus de l'angle compris entre les axes $b'b$, et celle qui a conservé sa propriété par rapport à une glace parallèle à l'axe c', est proportionnelle au carré du cosinus du même angle.

Lorsque le miroir métallique fait un angle égal avec les axes bc, b' fait avec chacun d'eux un angle de 45°, alors la lumière se comporte de la même manière sur une glace pa-

rallèle à l'axe b' ou à l'axe c', elle semble, dans ce cas, avoir repris tous les caractères de la lumière directe.

Si on dissèque le rayon réfléchi par le miroir métallique à l'aide d'un cristal de spath calcaire, en disposant sa section principale parallèlement au plan de réflexion, le rapport des intensités du rayon réfracté extraordinaire et du rayon ordinaire, est égal au carré de la tangente de l'angle compris entre les deux axes bb'.

Si on fait subir à la lumière plusieurs réflexions sur des miroirs métalliques, avant de la soumettre à l'action d'un second corps diaphane, les phénomènes sont analogues à ceux que je viens d'exposer. Si l'axe b' du second rayon est parallèle à l'axe b ou c du premier, si l'axe b'' du troisième est parallèle à l'axe b' ou c' du second et ainsi de suite, la propriété proposée de la lumière ne sera nullement altérée ; si ces axes sont inclinés les uns aux autres elle se divisera relativement aux deux miroirs consécutifs suivant la loi que j'ai indiquée.

Si on fait tourner autour de l'axe c du premier rayon réfléchi, la surface d'un corps opaque poli tel que du marbre noir, on voit la lumière réfléchie diminuer jusqu'à une certaine

limite où elle est nulle, et au-delà de laquelle elle commence à augmenter.

Tous les phénomènes ordinaires de l'optique peuvent s'expliquer soit dans l'hypothèse d'Huyghens qui les suppose produits par les vibrations d'un fluide éthéré, soit d'après l'opinion de Newton qui les suppose produits par l'action des corps sur les molécules lumineuses considérées elles-mêmes comme appartenant à une substance soumise aux forces attractives et répulsives qui servent à expliquer les autres phénomènes de la physique. Les lois relatives à la marche des rayons dans la double réfraction peuvent encore s'expliquer dans l'une ou l'autre hypothèse. Mais les observations que je viens de décrire prouvant que les phénomènes de réflexion sont différens pour un même angle d'incidence, ce qui ne peut avoir lieu dans l'hypothèse d'Huyghens; il faut nécessairement en conclure non-seulement que la lumière est une substance soumise aux forces qui animent les autres corps, mais encore que la forme et la disposition de ses molécules ont une grande influence sur les phénomènes.

Si on transporte aux molécules lumineuses les trois axes rectangulaires *abc* auxquels se rapportent les phénomènes que j'ai décrits, et

si on suppose que l'axe *a* étant toujours dans la direction du rayon, les axes *b* ou *c* deviennent par l'influence des *forces répulsives* perpendiculaires à la direction de ces forces; alors tout les phénomènes de la réflexion totale, de la réflexion partielle, et les circonstances les plus extraordinaires de la double réfraction, deviennent une conséquence les unes des autres et se déduisent de cette loi unique, savoir; que

Si on considère dans la translation des molécules lumineuses leur mouvement autour de leurs trois axes principaux *a*, *b*, *c*, la quantité des molécules dont l'axe *b* ou *c* deviendra perpendiculaire à la direction des forces répulsives, sera toujours proportionnelle au carré du sinus de l'axe que ces lignes auront à décrire autour de l'axe *a*, pour prendre cette direction et réciproquement, la quantité des molécules dont les axes *b* ou *c* se rapprocheront le plus possible de la direction des forces répulsives, sera proportionnelle au carré du cosinus de l'axe que ces lignes auront à décrire dans leur rotation autour de l'axe *a* pour parvenir dans le plan qui passe par cet axe et la direction des forces.

Dans le cas de la double réfraction, et lorsqu'on

considère les phénomènes que présentent deux cristaux contigus, on peut traduire cette loi de la manière suivante.

Si on conçoit un plan passant par le rayon ordinaire et l'axe du premier cristal, et un second plan passant par le rayon extraordinaire et l'axe du second cristal, la quantité de lumière provenant de la réfraction ordinaire du premier corps, et réfractée ordinairement par le second cristal, est proportionnelle au carré du cosinus de l'angle compris entre les deux plans proposés, et la quantité de lumière réfractée extraordinairement proportionnelle au carré du sinus du même angle. Si c'est le rayon extraordinaire du premier cristal sur lequel on opère, on obtient un résultat analogue en changeant le mot ordinaire en extraordinaire, et réciproquement.

Quant à la réflexion, si on considère, par exemple, un rayon réfléchi par une première glace en faisant avec elle un angle de 35°.25′, et tombant sous le même angle sur une seconde glace; l'angle compris entre les deux surfaces étant d'ailleurs arbitraire : il faut concevoir par ce rayon réfléchi un plan perpendiculaire à la première glace, et un autre perpendiculaire à la seconde; la quantité de lumière réfléchie par celle-ci sera proportionnelle au carré du cosinus

de l'angle compris entre les deux plans proposés.

Je me bornerai à quelques exemples de l'application de cette loi.

Lorsqu'un rayon est réfléchi par la surface d'une glace sous un angle de 54°.35′, on reconnoît que toutes ses molécules sont disposées de la même manière, puisqu'en présentant perpendiculairement à ce rayon un prisme de cristal de carbonate calcaire dont l'axe est dans le plan de réflexion, toutes ses molécules sont réfractées en un seul rayon ordinaire, aucune d'elles n'est réfractée extraordinairement. Dans ce cas, les axes analogues de ces molécules sont tous parallèles entre eux, puisqu'elles se comportent toutes de la même manière. Nommons *b*, l'axe de ces molécules qui se trouvent perpendiculaires au plan de réflexion. Toutes les molécules dont l'axe *c* étoit perpendiculaire à ce plan ont pénétré le corps diaphane. Donc, si on présente aux molécules réfléchies et sous le même angle une seconde glace, parallèle à leur axe *c*, elles se trouveront dans le cas de celles qui n'ont pas pu être réfléchies par la première, le rayon pénétrera donc en entier cette seconde glace. L'expérience confirme, en effet, que dans cette

circonstance toutes les molécules échappent aux forces de réflexion.

Lorsqu'on place l'un sur l'autre deux rhomboïdes de spath calcaire, de manière à ce que leurs sections principales soient parallèles, un rayon solaire parallèle à ces sections principales ne produit que deux rayons émergens : celui qui provient de la réfraction ordinaire ou extraordinaire du premier cristal, est réfracté par le second en un seul rayon ordinaire ou extraordinaire. En effet, on conçoit dans ce cas, que soit que les axes des cristaux soient parallèles, soit qu'ils soient placés en sens contraire, tout rayon sorti du premier cristal parallèlement à sa section principale, n'est pas divisé par le second, car son mouvement a lieu autour de l'axe *b* ou de l'axe *c*, et nous avons vu par les phénomènes de la réflexion, que toutes les fois que le mouvement a lieu autour de ces axes, le rayon n'est pas altéré ; toutes les molécules conservent leurs mêmes axes parallèles. La rotation autour de l'axe *a*, étant la seule qui change la position respective des axes des molécules d'un même rayon.

Lorsque le rayon incident, fait un angle quelconque avec les sections principales, les rayons qui proviennent de la double réfraction

du premier cristal sont divisés en deux par le second, en sorte qu'on obtient alors quatre rayons émergens. Il y a cependant dans cette circonstance deux cas différens où les phénomènes sont très-distincts. Celui où les axes des cristaux sont parallèles, et celui où ils sont situés en sens contraire. Lorsque les axes sont parallèles, il faut employer une lumière très-vive, et éloigner sensiblement le plan d'incidence de celui des sections principales, pour parvenir à appercevoir les rayons réfractés, ordinairement par un cristal et extraordinairement par l'autre. En effet, d'après la théorie, le *maximum* d'intensité de ces deux rayons n'est pas la trentième partie de celle du rayon qui provient de la réfraction ordinaire des deux cristaux; ce qui avoit fait penser aux physiciens qui ont écrit sur cette matière, que lorsque les sections principales et les axes sont parallèles, la lumière se comporte de la même manière que dans la section principale, quelle que soit la direction du rayon incident: cependant en employant une lumière vive, et les circonstances convenables, l'observation répond parfaitement à la théorie. Le phénomène est beaucoup plus sensible, lorsque les axes sont situés en sens contraire.

La réfraction extraordinaire est produite par une force répulsive, dont l'action est proportionnelle au carré du sinus de l'angle compris entre l'axe du cristal, et l'axe principal *a* de la molécule lumineuse. Toutes les molécules dont l'axe *b* est perpendiculaire à cette force sont réfractées ordinairement, et toutes celles dont l'axe *c* lui est perpendiculaire sont réfractées extraordinairement. Les molécules réfractées ordinairement qui échappent à la force répulsive, sont dans le cas de celles qui échappent à la réflexion dans la première classe de faits que j'ai rapportés.

Les phénomènes de la double réflexion à la seconde surface des cristaux diaphanes, sont analogues à ceux de la réfraction dans deux cristaux dont les sections principales sont parallèles et leurs axes situés en sens contraire; en y joignant cette propriété commune à tous les corps diaphanes, que lorsque la face réfléchissante est parallèle à l'axe *c* des molécules lumineuses, la réflexion est nulle sous un angle déterminé.

Ainsi, sans la connoissance de cette propriété singulière des corps diaphanes, la partie la plus extraordinaire des phénomènes de la double réfraction seroit restée inexplicable.

Je n'entrerai pas dans de plus longs détails sur l'application de la théorie que j'ai exposée ; je me contenterai de dire qu'elle ramène à une même source une foule de faits qui sembloient n'avoir entre eux aucune analogie, et dont le défaut de liaison rendoit la mesure presque impraticable.

Je ne prétends pas indiquer la cause de cette propriété générale des forces répulsives qui agissent sur la lumière, je donne seulement les moyens de lier entre eux les phénomènes, de les prévoir par le calcul et de les mesurer avec exactitude ; de même en rapportant les formes des molécules lumineuses à trois angles rectangulaires, comme le seroient ceux d'un octaèdre, je ne préjuge rien sur la forme réelle de ces molécules, mais je présente ce résultat comme une conséquence du calcul auquel m'a conduit l'analyse des phénomènes que j'ai observés.

MÉMOIRE

Sur l'analyse de l'ammoniaque.

PAR M. A. B. BERTHOLLET.

Lu à l'Institut le 24 mars 1808.

LE Mémoire dans lequel M. Davy a fait connoître ses belles découvertes sur la nature des alcalis n'est point encore parvenu en France : mais toutes les relations reçues jusqu'à ce moment s'accordent à annoncer que cet habile physicien a trouvé dans l'ammoniaque une quantité d'oxigène égale au cinquième de son poids.

L'importance de ce fait est trop généralement appréciée, pour que j'expose ici par quels motifs je me suis hâté d'en constater l'exactitude.

Dans cette intention, je ne me suis pas contenté de faire avec les soins les plus scrupuleux des expériences directes : conduit à un résultat opposé à celui de M. Davy, j'ai cherché

par les épreuves les plus propres à indiquer l'oxigène, des traces de l'erreur qui pouvoit m'abuser. Je rapporterai ces différens essais, et je leur donnerai les développemens qu'autorise le sujet, que commande le nom du physicien avec lequel j'entre en discussion.

Le procédé qu'il a suivi n'ayant pas été décrit, je ne suis pas sûr d'avoir opéré de la même manière que lui, ainsi qu'il auroit été naturel de le faire. Le passage suivant de la Bibliothèque britannique (1) renferme le seul renseignement que l'on ait à ce sujet : « M. Davy a « aussi trouvé l'oxigène dans l'ammoniaque ; « un fil de fer s'est oxidé promptement, lors- « qu'on l'a allumé dans le gaz ammoniacal « bien desséché ; et en brûlant du charbon « dans le même gaz, il a obtenu du carbonate « d'ammoniaque. »

Mais la proportion d'oxigène annoncée est si forte que l'on doit, sans recourir à de nouveaux moyens, reconnoître facilement l'existence de ce corps dans l'ammoniaque. On doit même retrouver dans les résultats des analyses où l'on n'en a pas tenu compte, des traces de

(1) Tom. 36, pag. 393.

cette omission ; et je vais commencer par rechercher si les faits connus confirment l'erreur considérable qu'on y auroit commise.

On sait que la première analyse que l'on ait faite de l'ammoniaque a été communiquée à l'Académie, en 1785 (1). Elle donne, pour les proportions de ses principes constituans, 200 parties d'hydrogène et 800 d'azote en poids. Pour déterminer ces nombres, on a d'abord décomposé le gaz ammoniac, en le soumettant à des commotions électriques jusqu'à ce que son volume n'éprouvât plus d'augmentation. Le mélange de gaz qui résultoit de cette opération a été analysé, au moyen de l'eudiomètre de Volta, et le volume de l'hydrogène calculé, en adoptant, pour le rapport des gaz oxigène et hydrogène condensés dans la formation de l'eau, celui de 74 à 145, ou de 100 à 196, établi par les expériences de M. Monge (2). On s'étoit assuré que l'autre gaz, qui, avec l'hydrogène constitue l'ammoniaque, est de l'azote. Le résultat immédiat de cette analyse est donc, qu'un volume 1000 du mélange de gaz provenant de l'ammoniaque, est composé de 725

(1) Mém. de l'Acad. 1785.

(2) Mém. de l'Acad. 1783.

d'hydrogène et 275 d'azote. De là, on a conclu le rapport des poids, en admettant que la densité de l'hydrogène est à celle de l'azote, :: 1 : 11.

Le docteur Austin porta à 209,1 la proportion de l'hydrogène (1).

Quinze ans après, M. Davy lui-même a confirmé cette analyse (2). Pour désunir les principes de l'ammoniaque, au lieu d'employer l'action du fluide électrique, il a fait passer le gaz à travers un tube de verre rougi; procédé dû, comme le premier, à Priestley. L'inflammation dans l'eudiomètre de Volta, et le rapport des densités de l'hydrogène et de l'azote l'ont porté à admettre, que 1000 parties d'ammoniaque en contiennent 203 d'hydrogène. On doit cependant observer qu'il arrive à ce nombre avec des données affectées de deux inexactitudes entre lesquelles, par un singulier hasard, il y a compensation. En effet, selon M. Davy, le rapport des volumes d'oxigène et d'hydrogène nécessaires pour former l'eau, est 45 : 105, ou 100 : 233, et le résultat de son expérience, calculé d'après cela,

(1) Phil. Trans. 1788.

(2) Researches phil. and chim. on nitrous oxide, pag. 36.

donne, pour le volume de l'hydrogène contenu dans l'ammoniaque, 750 au lieu de 725 qu'indique la première analyse. Néanmoins, lorsqu'il substitue les poids aux volumes, celui de l'hydrogène surpasse à peine le nombre assigné antérieurement.

Ces expériences prouvent clairement que le gaz recueilli dans la décomposition de l'ammoniaque par la chaleur ou par l'électricité, est composé d'hydrogène et d'azote. S'il y a de l'oxigène dans l'ammoniaque, il n'a donc pu être soustrait à l'analyse que dans l'opération qui a effectué la désunion des gaz, et l'on conçoit, en effet, qu'il auroit dû entrer alors en combinaison avec de l'hydrogène. Mais, s'il en est ainsi, la perte de poids doit se monter environ à 23 sur 100, et elle doit produire un écart très-considérable entre les densités de l'ammoniaque observées directement, ou déduites des résultats de la première analyse. Or, en calculant, pour plus de rigueur, d'après les pesanteurs spécifiques déterminées par MM. Biot et Arago (1), la densité du mélange d'hydrogène et d'azote extrait de l'ammoniaque doit être 0,31943. D'un autre côté,

(1) Mém. de l'Instit. 1806, pag. 320.

l'on voit dans les Mémoires de l'Académie, que le volume du gaz ammoniacal est augmenté par la décomposition, dans le rapport de 1 à 1,94117. Lorsque le mélange des gaz hydrogène et azote éprouvera la condensation nécessaire à la formation de l'ammoniaque, sa densité deviendra donc 0,62000.

Selon MM. Biot et Arago, la pesanteur spécifique de l'ammoniaque est 0,59669. MM. Davy et Kirwan, dont les observations sont très-rapprochées, la croient un peu plus foible (1); ainsi celle qui résulte du calcul précédent ne peut être regardée que comme trop forte; ce qui indique que l'on admet déja dans l'ammoniaque une trop grande proportion du corps le plus dense, c'est-à-dire d'azote. Cette différence est opposée à celle que devroit produire une perte, et l'on voit qu'elle seroit considérablement augmentée si l'on faisoit le calcul d'après la perte annoncée; car dans ce cas, il faudroit ajouter au mélange gazeux un poids qui seroit au sien :: 23:77.

Les proportions de l'ammoniaque déduites des anciennes analyses s'accordent donc beaucoup mieux avec la densité de cet alcali, que

---

(1) Researches phil. on nitrous oxide, pag. 64.

celle dans laquelle on admet 20 d'oxigène. Mais je passe à de nouveaux faits.

Quoique les expressions que l'on a employées pour rapporter les deux expériences de M. Davy, ne présentent pas un sens très-clair, j'ai essayé de faire agir le fer et le charbon sur le gaz ammoniac dans les circonstances les plus approchées de celles que l'on a indiquées. N'ayant pu y faire *brûler du charbon*, j'ai pensé qu'en introduisant rapidement dans ce gaz des fils de fer échauffés à différentes températures, depuis celle du rouge obscur jusqu'au rouge blanc, je pourrois observer l'oxidation, qu'on dit *s'opérer promptement sur un fil de fer allumé dans le gaz ammoniac bien desséché.* La couleur du fer est devenue d'un bleu semblable à celui qu'il prend dans le recuit, mais il n'a pas acquis un degré d'oxidation appréciable à la balance.

Si l'on a pu allumer du fer dans le gaz ammoniacal et l'y oxider, pourquoi cet effet n'a-t-il pas lieu lorsqu'on se sert d'un excitateur de fer, en décomposant ce gaz par de fortes commotions électriques? J'ai répété plusieurs fois cette expérience, en observant avec soin tous ses détails. La surface de l'excitateur n'a jamais été ternie. On ne voyoit à celle du

mercure et du tube aucune trace d'humidité. Cependant que seroit devenu l'oxigène ? Les expériences que j'ai citées ne permettent pas de penser qu'il y en ait parmi les gaz qui résultent de cette décomposition. Tout indique, d'ailleurs, qu'il a dû entrer en combinaison, et puisque ce n'est point avec le fer, il auroit dû former de l'eau. On ne peut pas dire que la formation de cette eau a été déguisée, parce qu'elle n'excède pas la quantité que l'on sait être inhérente aux gaz ; car l'ammoniaque mise en expérience avoit toute l'eau hygrométrique relative à sa température. Il faudroit donc que ces gaz déja chargés de cette eau en eussent encore pris, d'après la proportion d'oxigène admise, une quantité presque égale au tiers de leurs poids.

J'opérois, à la vérité, sur de petits volumes de gaz, et il étoit possible qu'une légère couche d'humidité appliquée sur toute la surface intérieure de l'appareil ne fût pas apperçue. Pour lever tous les doutes, j'ai décomposé une quantité de gaz ammoniacal que je puis évaluer à 20 litres, en le faisant passer à travers un tube de porcelaine incandescent. A l'extrémité du tube étoit un récipient maintenu, pendant toute l'expérience, à la température o,

et dans lequel auroient dû se condenser environ 3,5 grammes d'eau. Il s'en seroit indubitablement formé, s'il étoit resté de l'air atmosphérique dans l'appareil; pour l'éviter, on n'a chauffé le tube de porcelaine que lorsque, après un dégagement assez long, le gaz ammoniac a été complètement absorbé dans l'eau. J'avois réuni tous les moyens qui pouvoient le plus s'opposer au transport de la vapeur d'eau. La chaux et le muriate d'ammoniaque employés au dégagement du gaz étoient aussi desséchés que possible. Le mélange de ces substances n'occupoit que le tiers de la capacité d'un ballon, dont le reste étoit empli de chaux récemment calcinée. Le gaz, après avoir traversé cette couche de chaux, passoit à travers un tube long de 4 décimètres et plein de muriate de chaux en poudre.

Avec toutes ces précautions, le gaz ammoniac n'étoit point complètement privé d'eau, et il déposoit encore dans le récipient un peu d'humidité, lorsqu'il ne faisoit que traverser cet appareil sans éprouver de décomposition : mais lorsqu'on portoit au rouge le tube de porcelaine, et que le gaz se décomposoit, le récipient étoit enduit d'une légère couche d'humidité semblable à celle qui s'y déposoit dans le cas précédent.

Je suppose encore que l'on attribue à l'imperfection de l'appareil la perte d'eau que je dois avoir faite, s'il y a réellement 20 pour 100 d'oxigène dans l'ammoniaque, et que l'on persiste à croire qu'un fil de fer incandescent s'est oxidé dans ce gaz ; du moins ne niera-t-on pas alors que dans l'expérience que je viens de décrire, un fil de fer placé dans le tube de porcelaine doit s'oxider. Ce fil de fer augmenteroit de poids, et le gaz recueilli contiendroit plus d'hydrogène. Or, je n'ai observé aucun de ces effets dans des expériences répétées plusieurs fois et continuées, chacune, pendant plus de trois heures. L'appareil étoit disposé de la même manière, si ce n'est que j'en avois retranché le récipient devenu inutile au but de l'expérience. Les proportions d'hydrogène et d'azote indiquées par l'analyse étoient exactement les mêmes que quand la décomposition de l'ammoniaque s'opère sans le contact du fer. Après l'opération, ce métal donnoit, en se dissolvant dans l'acide sulfurique, la quantité d'hydrogène qu'il dégage ordinairement. Il n'a donc pas pris un degré d'oxidation appréciable : le fer reçoit cependant une très-légère augmentation de poids. Pour en donner une idée, je ne rapporterai que le résultat

d'une expérience dans laquelle 36 gram., 573 de fer sont devenus 36,591, c'est-à-dire qu'ils ont augmenté de 0,018. J'essaierai d'indiquer ailleurs la cause de cette augmentation, tout-à-fait indépendante d'une fixation d'oxigène, et d'expliquer, en même tems, pourquoi le fer soumis à cette expérience, quelque doux qu'il soit, devient plus aigre et plus cassant qu'aucun fer connu.

La conséquence que l'on peut tirer de cette observation contre l'existence de l'oxigène dans l'ammoniaque, dépendant de la supériorité de l'affinité du fer pour l'oxigène, n'est exacte que dans des circonstances déterminées, hors desquelles, comme on l'a déja si souvent remarqué, les affinités s'exercent dans un ordre différent. Si, en effet, on fait passer un courant de gaz ammoniac sur de l'oxide rouge de fer introduit dans un tube de porcelaine, dont la température n'excède pas de beaucoup celle à laquelle s'opère la décomposition de l'ammoniaque, c'est-à-dire le rouge-cerise, l'oxidation est abaissée jusqu'à l'état de l'oxide noir, sans qu'on puisse la faire varier davantage à cette température. Il est donc certain que, si l'ammoniaque contenoit de l'oxigène, le fer pourroit le lui enlever en passant au même état

que lorsque, dans les mêmes circonstances, il décompose l'eau. Mais si cette expérience se fait à une chaleur plus forte, l'oxide est complètement décomposé, et le fer reprend l'état métallique.

Ce n'est point, toutefois, à l'ammoniaque qu'appartient la faculté de réduire l'oxide de fer; car à la chaleur où cette réduction a lieu, ses élémens ne sont plus combinés. C'est l'hydrogène qui jouit de cette propriété, et l'expérience le prouve. J'ai mis de l'oxide de fer sur un support de ce métal dans un tube de porcelaine, à travers lequel passoit un courant de gaz hydrogène, et j'ai donné toute la chaleur qu'on peut produire, avec un fourneau à réverbère surmonté d'une colonne de tuyau longue d'un mètre : l'oxide a été complètement ramené à l'état métallique. En plaçant un morceau de fer, après l'oxide, dans une partie du tube moins échauffée, l'eau formée par la réduction de l'oxide est décomposée par le métal; et, tandis que l'hydrogène ramène l'oxide à l'état métallique, le fer, qui est à côté, à une température un peu inférieure, s'oxide, en reprenant à l'hydrogène l'oxigène qu'il vient d'enlever à ce même métal. Ce nouvel exemple des modifications dont les affinités

sont susceptibles peut être utile, en faisant connoître la limite de l'affinité du fer pour l'oxigène.

Priestley avoit déja réduit plusieurs oxides métalliques, et particulièrement celui de fer, dans le gaz ammoniacal, à l'aide de la chaleur développée au foyer d'une lentille (1). Il avoit obtenu les mêmes effets, quoiqu'avec moins de facilité dans l'hydrogène; mais on s'est généralement refusé à croire que le fer pût être revivifié ainsi, parce que ce phénomène paroissoit inconciliable avec l'affinité que le fer manifeste pour l'oxigène. J'examinerai les conséquences de ce fait intéressant dans un travail que je me propose de publier sur les oxides de fer.

Aucune des expériences que je viens de décrire n'offre le plus foible indice d'oxigène dans l'ammoniaque. Toutefois, leurs résultats laisseroient encore matière à contestation, si je ne prouvois maintenant, qu'un poids donné d'ammoniaque est représenté exactement par la somme de ceux des gaz hydrogène et azote que l'on en extrait.

---

(1) Expér. et Observ. sur differ. branches de la phys., tom. IV, pag. 203.

J'ai besoin pour cela de cinq données, savoir : le poids des gaz ammoniac, hydrogène et azote sous un volume déterminé, le rapport des volumes de gaz hydrogène et de gaz azote que fournit l'ammoniaque en se décomposant, enfin le rapport du volume total de ces gaz à celui de l'ammoniaque d'où il provient. Je crois que les perfectionnemens apportés récemment dans les recherches de ce genre m'ont permis de déterminer ces deux dernières avec plus d'exactitude qu'on ne l'avoit fait jusqu'à présent. Quant aux trois autres, j'ai eu l'avantage de les trouver dans le Mémoire de MM. Biot et Arago sur les affinités des corps pour la lumière et j'en préviens ici, autant pour faire connoître la confiance qu'elles méritent, que parce qu'elles diffèrent des nombres que fourniroient, avec les transformations convenables, les pesées de Lavoisier, les plus employées avant celles-ci. A la vérité, ces poids ne sont point exprimés parmi les résultats de ce travail; mais on voit dans une note (1) que, à la température de 20°,9 le ballon qui a servi à

(1) Mém. de l'Inst. 1806. Note 3, pag. 385 à la fin du Mémoire.

déterminer les pesanteurs spécifiques des gaz contenoit un poids égal à 5598 gram., 394. Je ne commets donc pas une erreur appréciable en regardant sa capacité comme égale à 5 litres, 5826, puisque dans les opérations de la Commission des poids et mesures (1), le décimètre cube d'eau distillée, ou le litre, dont le poids pris dans le vide et à la plus grande densité de l'eau a formé le kilogramme, n'a plus dans l'air et à la température de 18°,75 que 997 gram., 446. D'après les poids de gaz ammoniac, hydrogène et azote contenus dans ce même ballon (2), on conclut que, à la température 0, et sous une pression de 0 mèt., 76

			gr.
Un litre de gaz	ammoniac	pèse	0,775.
	hydrogène		0,095.
	azote		1,259.

La moyenne de six expériences me donne pour le rapport du volume de l'ammoniaque à celui des gaz qui résultent de sa décomposition par l'étincelle électrique, 1 : 2,04643. L'ammoniaque que j'employois étoit d'une pureté

(1) Instruc. sur les poids et mesures, par Brisson, pag. 101.

(2) Pag. 332. Note au bas de la page.

absolue. Le tube dans lequel elle éprouvoit les commotions électriques étoit divisé en capacités égales ; de sorte que j'observois le volume des gaz sans être assujéti à des transvasemens, toujours hasardeux quand on opère sur le mercure. A la fin de l'expérience je reconnoissois par la teinture de violette si tout le gaz avoit été décomposé, et je déterminois le volume de celui qui, quelquefois, ne l'avoit pas été, en l'absorbant par l'acide muriatique. Je faisois outre cela les corrections exigées par les variations qui arrivent presque toujours dans le thermomètre et le baromètre du commencement à la fin de ces opérations, dont la moindre durée est de 6 à 8 heures avec une forte machine électrique.

Les proportions du gaz résultant de chacune de ces décompositions ont été déterminées par deux analyses faites avec l'eudiomètre de Volta. La moyenne de leurs résultats est qu'un volume 1000 de gaz ammoniac décomposé contient 755 d'hydrogène et 245 d'azote. Le gaz ammoniac décomposé par son passage à travers un tube de porcelaine incandescent donne les mêmes proportions d'hydrogène et d'azote, lorsqu'on l'a recueilli avec de l'eau privée d'air par l'ébullition, et à une époque

de l'opération où il ne peut plus rester d'air atmosphérique dans l'appareil. On conçoit que toutes les erreurs introduites par le mélange d'air avec ce gaz, avant ou après la décomposition, tendent à diminuer la quantité d'hydrogène. J'ai aussi analysé le gaz ammoniac en le mêlant directement avec une proportion convenable de gaz oxigène, et le faisant détoner par la décharge d'une bouteille de Leyde. Par cette combustion, l'hydrogène étoit absorbé et l'azote rendu libre. J'ajoutois au résidu assez d'hydrogène pour brûler l'excès d'oxigène, et après une seconde détonation je connoissois le volume de l'azote.

La quantité d'hydrogène déduite de cette expérience est constamment plus forte que dans les autres analyses. Mais aussi en introduisant de la teinture de tournesol dans l'eudiomètre, on trouve qu'une partie de l'azote a dû se changer en acide nitrique. Observation conforme à celle de M. Blagden qui a (1) formé du gaz nitreux, en faisant passer à travers un tube rouge un mélange de gaz ammoniac et d'oxigène. Ce moyen d'analyse est d'ailleurs moins exact que les précédens à cause du

(1) Journ. de phys., tom. 35, pag. 225.

nombre d'opérations qu'il exige, et beaucoup plus embarrassant par la difficulté d'éviter la fracture du tube où se fait la détonation.

Il résulte de la réunion des données que je viens de faire connoître, que 1 litre de gaz ammoniac fournit, par sa décomposition, 2 litres, 046 d'un mélange de gaz dans lequel il entre 1 litre, 545 d'hydrogène et 0 litre, 501 d'azote. Le poids de ce volume d'hydrogène est 0 gram., 146 et celui de l'azote 0 gram., 630. Le poids des gaz retirés d'un litre d'ammoniaque est conséquemment 0 gram., 776, et celui du litre d'ammoniaque étant 0 gram., 775, on voit que le premier le surpasse de 1 milligramme : différence aussi petite qu'on puisse en attendre d'une détermination qui dépend d'autant d'observations.

Je conclus de là que l'ammoniaque est composée d'hydrogène et d'azote, et qu'on ne peut en extraire d'oxigène à moins que, par des procédés encore inconnus, on ne prouve l'existence de ce corps dans les gaz que l'on a regardés, jusqu'à présent, comme de l'azote et de l'hydrogène purs.

En transformant le rapport 755:245 des volumes d'hydrogène et d'azote qui entrent dans la composition de l'ammoniaque en celui des

poids, à l'aide des densités déterminées par MM. Biot et Arago, on trouve que 100 parties pondérales d'ammoniaque contiennent 18,87 d'hydrogène et 81,13 d'azote. Le volume du gaz ammoniac formé est, d'après mes expériences, au volume primitif des gaz : : 1 : 2,04643. Si l'on peut s'en rapporter à ces nombres, la condensation, toute foible qu'elle est, augmente déja l'action de l'ammoniaque sur la lumière d'environ $\frac{1}{16}$ de la force dont jouissent ses élémens. Car le pouvoir réfringent d'un mélange d'hydrogène et d'azote, dans les proportions nécessaires pour constituer l'ammoniaque, est 2,08694, tandis que le pouvoir réfringent de l'ammoniaque observé par MM. Biot et Arago est 2,16851. Quoique ce résultat diffère de celui qu'ont adopté ces savans et habiles physiciens (1), il se concilie pourtant encore avec l'ensemble de leurs observations : mais on se trouve en contradiction manifeste avec elles si l'on admet 20 d'oxigène dans 100 d'ammoniaque. En effet, dans ce cas les proportions des élémens de l'ammoniaque devenant, oxigène 20, hydrogène 16, azote 64, l'augmentation de pouvoir réfringent due à la

(1) Mém. cité, pag. 332.

condensation est de $\frac{1}{8}$, et cet accroissement de force si considérable il faut l'attribuer au corps qui, dégagé de toute combinaison, exerce l'action la plus foible sur la lumière.

Je terminerai ce Mémoire en indiquant quelques précautions à observer dans l'emploi de l'eudiomètre de Volta, qui m'ont paru nécessaires pour atteindre l'extrême exactitude que MM. de Humboldt et Gay-Lussac ont portée dans les analyses eudiométriques.

On s'est apperçu depuis longtems que, toutes les fois qu'on opère sur l'eau, et que l'eudiomètre est fermé pendant l'inflammation des gaz, le résidu est augmenté par l'air qui se dégage de l'eau au moment où on la laisse occuper le vide formé après la détonation. On doit même attribuer en grande partie, à cet effet, les résidus incombustibles que l'on obtient dans des analyses de gaz compliquées; où, par des opérations successives, on veut arriver à une absorption complète. Pour obvier à cet inconvénient, on a cru qu'il suffisoit de laisser communiquer librement avec l'eau l'intérieur de l'eudiomètre pendant la détonation. On peut aisément se convaincre que ce n'est point encore assez, et que, même avec cette précaution, l'eau, en se précipitant dans le vide formé par

la condensation des gaz, abandonne une portion de l'air qu'elle contient. Un mélange de 100 parties de gaz oxigène et 200 d'hydrogène, qui, à cause de l'impureté du premier, auroit dû laisser trois ou quatre parties pour résidu, en a donné un de huit; 298 parties du même hydrogène, mêlées avec 145 du même oxigène, auroient dû ne laisser que 14, et le résidu s'est monté à 24, c'est-à-dire qu'il a été plus fort de 10. L'eudiomètre étant fermé, un mélange de ces gaz, dans les proportions de 300 parties du premier et 148 du second, ont donné un reste de 49 au lieu de 10.

De nombreuses expériences dont, pour abréger, je ne cite pas ici les résultats, m'ont appris que la quantité d'air dégagé de l'eau, est en effet beaucoup moindre quand l'eudiomètre est ouvert pendant la détonation, que quand il est fermé; que la quantité de cet air est d'autant plus grande, que l'on emploie un plus grand volume de gaz, celui du résidu étant en même rapport avec lui; qu'elle est encore d'autant plus grande, que le rapport du volume du résidu à celui des gaz employés est plus petit. Comme la quantité de l'air qui se dégage de l'eau dépend de plusieurs autres circonstances, il a le double inconvénient d'affecter les résultats d'inexactitude

et de jeter entre eux beaucoup d'irrégularité.

Lorsque le résidu n'est que le $\frac{1}{6}$ du total, le dégagement de l'air introduit une erreur appréciable; lorsqu'il en est le $\frac{1}{4}$, cet effet est négligeable : cependant, dans une suite d'analyses, il met encore un peu d'inconstance parmi les résultats. Mais si le volume du résidu est au moins la moitié de celui des gaz soumis à la détonation, la régularité des résultats prouve qu'ils ne sont plus influencés par l'air dégagé de l'eau.

Les expériences de MM. Humboldt et Gay-Lussac, sur les moyens eudiométriques, qui sont un si parfait modèle d'exactitude, prouvent ces observations d'une manière beaucoup plus convaincante que ne le feroit l'ensemble des résultats d'où je les ai déduites. Les analyses d'air atmosphérique qui y sont réunies en tableau (1), ont été faites en mêlant 200 parties d'air avec 200 d'hydrogène ; le résidu faisoit donc plus que la moitié du volume mis en expérience : aussi, sur vingt-neuf analyses, y en a-t-il vingt qui donnent exactement la même absorption ; et, si l'on excepte deux résultats, on trouve que la plus grande différence

(1) Journ. de phys., tom. 60, pag. 168.

qu'il y ait entre eux, est de 0,003. Lorsque, dans ces expériences, on s'est proposé de déterminer les proportions d'oxigène et d'hydrogène qui forment l'eau, on a fait des mélanges de 100 parties d'hydrogène avec 300 d'oxigène; le résidu n'étoit donc plus que le quart du total : aussi, sur 12 résultats rapportés, n'y en a-t-il que trois qui s'accordent exactement, et leur plus grande différence se monte à 0,015 (1).

L'influence de l'air qui se dégage de l'eau s'est montrée avec tant de constance dans mes opérations, que je suis porté à lui attribuer les 0,008 d'azote trouvés par MM. Humboldt et Gay-Lussac dans de l'hydrogène préparé avec des soins qui devoient infailliblement le préserver de toute impureté.

On n'a donc des résultats comparables, en opérant même dans un eudiomètre ouvert, qu'en conservant dans la même série d'expériences les mêmes quantités de gaz soumis à l'inflammation, et en employant des proportions telles que le volume du gaz après la détonation soit au moins la moitié de celui qu'il avoit avant.

En unissant ces précautions à celles qu'on

(1) Journ. de phys., tom. 60, pag. 146.

a coutume d'observer, il y a eu entre mes expériences autant d'accord qu'entre celles de MM. Humboldt et Gay-Lussac. Mais lorsque j'ai voulu comparer celles faites sur l'eau, avec celles qui l'étoient sur le mercure, j'ai cessé d'appercevoir la même concordance; quoique chacune de ces deux séries d'expériences présentât isolément toute l'exactitude dont elles sont susceptibles. Elles ne différoient, à la vérité, que quand il y avoit de l'oxigène dans le résidu, tandis qu'elles ne présentoient pas le plus léger écart lorsque c'étoit l'hydrogène qui dominoit. Ainsi des analyses d'air atmosphérique faites sur le mercure indiquent constamment la proportion connue d'oxigène. Les analyses du gaz ammoniac décomposé donnoient, au contraire, une proportion d'hydrogène plus forte que celles faites sur l'eau; et, dans les premières, l'absorption étoit assez considérable pour que l'on en pût conclure de une à deux parties d'hydrogène de plus. Il en résultoit encore que de l'hydrogène obtenu par la dissolution du zinc distillé dans l'acide sulfurique, recueilli sur le mercure, et qui, examiné sur l'eau, étoit jugé parfaitement pur, paroissoit, pour ainsi dire, trop pur sur le mercure, ou, pour parler plus exactement, produisoit une absorption plus

grande que celle qui convient au rapport de deux à un pour les volumes d'hydrogène et d'oxigène condensés dans la formation de l'eau.

L'oxigène que j'employois contenoit à-peu-près deux parties d'azote sur cent ; à chaque détonation, la surface de l'eudiomètre étoit couverte d'un dépôt abondant gris blanchâtre : phénomène qui n'avoit plus lieu lorsqu'on faisoit détoner les mêmes gaz sur l'eau. Il suffisoit même qu'il y eût dans l'eudiomètre à mercure une couche d'eau de quatre à cinq millimètres pour qu'il ne se formât plus de dépôt. La teinture de tournesol, introduite dans l'eudiomètre après l'inflammation des gaz, étoit rougie. Ces effets prouvent que l'excès d'absorption qui avoit lieu, étoit dû à la formation d'un peu d'acide nitrique et à l'oxidation de la vapeur de mercure. Je m'en suis d'ailleurs convaincu en brûlant, par une quarantaine de détonations successives, deux litres d'un mélange d'hydrogène et d'oxigène souillé d'azote dans lequel l'oxigène dominoit, et, en recueillant l'eau et le précipité qui s'étoient formés. J'ai reconnu l'oxide de mercure au *minimum* à ses caractères connus. La liqueur étoit fortement acide ; la potasse en précipitoit de l'oxide noir de mercure ; et, un papier imprégné de cette liqueur

ainsi neutralisée, brûloit en scintillant comme celui qui a été trempé dans une dissolution de nitre.

Ce n'est pas la première fois qu'on voit la vapeur du mercure, toute rare qu'elle est, influer sur les phénomènes. M. Monge (1), dans ses expériences sur le changement qu'éprouve l'acide carbonïque par les étincelles électriques, avoit remarqué que lorsqu'il n'employoit pas d'excitateur oxidable, la vapeur de mercure étoit précipitée à l'état d'oxide noir. Priestley a également remarqué qu'en excitant des commotions électriques dans le gaz acide carbonique, muriatique et sulfureux, la surface du mercure et tout l'intérieur des vases se couvre d'oxide noir de mercure. Dans ces différens cas la vapeur du mercure décompose l'eau, mais dans les analyses de gaz que j'ai citées, son oxidation est bien plus facile, puisque dans tout l'espace où elle est disséminée, il se forme de l'acide nitreux.

Quant à celui-ci, depuis la belle découverte de Cavendish il avoit paru inévitable dans la formation de l'eau, jusqu'à ce qu'on ait appris par l'expérience de MM. Fourcroy, Vauquelin

(1) Mémoires de l'Acad. 1786.

et Seguin (1), qu'une combustion lente étoit le seul moyen de s'opposer au développement de l'acide nitreux.

On négligeoit néanmoins la foible influence que ces effets doivent avoir dans les analyses eudiométriques faites sur le mercure ; mes expériences prouvent qu'elle mérite quelquefois attention, et qu'on doit attendre plus d'exactitude des expériences faites sur l'eau.

---

(1) Mémoires de l'Acad. 1790.

EXTRAIT

Des Mémoires lus à l'Institut national, depuis le 7 *mars* 1808 *jusqu'au* 27 *février* 1809.

PAR MM. GAY-LUSSAC et THENARD.

CES Mémoires sont au nombre de huit. Dans notre premier Mémoire lu à l'Institut, le 7 mars 1808, nous annonçons que nous venons de découvrir un procédé chimique au moyen duquel on peut obtenir, très-purs et en grande quantité, les métaux de la potasse et de la soude, et que ce procédé consiste seulement à traiter à une très-haute température le fer par ces alcalis. En même tems que nous faisons part de cette découverte à l'Institut, nous lui présentons d'assez grandes quantités de ces deux métaux ainsi préparés,

et jouissant absolument des mêmes propriétés que ceux qu'on obtient avec la pile.

Dans notre second Mémoire lu, le 2 mai 1808, à l'Institut, nous décrivons toutes les précautions à prendre pour réussir constamment dans la préparation des métaux alcalins ; ensuite nous examinons leurs propriétés physiques, leur action sur les corps combustibles et sur tous les gaz. L'action du gaz acide fluorique sur le métal de la potasse frappe sur-tout notre attention ; et de ce que ce métal brûle dans cet acide avec une vive chaleur et lumière, sans presqu'aucun résidu, et de ce qu'il se transforme ainsi en potasse, nous en concluons qu'il doit opérer la décomposition du gaz acide fluorique.

Dans notre troisième Mémoire lu, le 16 mai 1808, à l'Institut, nous examinons avec un soin tout particulier les phénomènes que présente le gaz ammoniac avec le métal de la potasse, et nous en tirons la conséquence que les métaux alcalins ne sont point des corps simples ; mais qu'ils ne sont que des combinaisons d'hydrogène et d'alcali.

Dans notre quatrième Mémoire lu, le 20 juin 1808, à l'Institut, nous rendons compte de l'action qu'exerce à une température un peu

élevée et dans des vases fermés, le métal de la potasse sur l'acide boracique très-pur et bien vitrifié. Nous décrivons comment l'expérience doit être faite, et quels sont les résultats qu'on obtient (*Voy.* le dixième numéro du Nouveau Bulletin de la Société philomatique, juillet 1808); ces résultats étant que le métal disparoît complètement, et est transformé tout entier en potasse par un poids égal au sien d'acide boracique; que dans cette transformation, il ne se dégage point de gaz hydrogène ni de gaz autre que l'air, et qu'on n'obtient pour produit qu'un composé solide, savoir; du borate de potasse avec un grand excès d'alcali, et une matière grise olivâtre, insoluble dans l'eau, etc. Nous en concluons que l'acide boracique contient de l'oxigène, et par conséquent un corps combustible.

Dans notre cinquième Mémoire, lu à l'Institut le 14 novembre, nous annonçons que nous venons de recomposer l'acide boracique que nous avions décomposé le 20 juin; nous ajoutons que nous n'avons rien changé au procédé que nous avons publié à cette dernière époque pour le décomposer; après avoir fait l'histoire du radical boracique que nous nous proposons d'appeler *bore*, nous présentons à l'Institut une

certaine quantité de ce corps, avec de l'acide boracique fait de toutes pièces par sa combustion dans l'oxigène.

Dans notre septième Mémoire, lu à l'Institut le 23 janvier 1809, nous examinons l'action du métal de la potasse sur tous les sels terreux et alcalins, et sur tous les sels et oxides métalliques.

Dans notre sixième Mémoire (Institut, 9 janvier 1809), nous cherchons à avoir l'acide fluorique parfaitement pur pour en isoler le radical et recomposer cet acide. Ces recherches nous conduisent à un grand nombre de nouveaux résultats dont plusieurs sont très-remarquables, et donnent lieu à notre huitième Mémoire, lequel a été lu, le 27 février, à l'Institut, et a pour objet la nature et les propriétés comparatives du gaz acide muriatique oxigéné et de l'acide muriatique.

Nous allons présenter un extrait de tous ces Mémoires. Nous ne nous astreindrons point à l'ordre d'après lequel ils ont été lus; mais nous suivrons de préférence celui qui nous permettra de réunir les unes à côté des autres les expériences qui ont le plus d'analogie.

Procédé pour obtenir les métaux de la potasse et de la soude.

On prend un canon de fusil bien décapé intérieurement; on en courbe le milieu, et l'un des bouts en sens inverse l'un de l'autre, de manière que les deux bouts du canon soient parallèles, et qu'entre les deux points de courbure les plus saillans, il y ait environ 25 centimètres d'intervalle. On couvre cette dernière partie du canon d'un lut infusible qu'on étend même un peu au-delà des points de courbure, et on la remplit de tournure de fer bien broyée. Ensuite on dispose ainsi qu'il suit le canon dans un fourneau à réverbère de 28 centimètres de diamètre intérieur. La partie du canon pleine de tournure de fer doit être presque seule comprise dans l'intérieur du fourneau, et par conséquent les deux bouts doivent en sortir; mais il faut que le plus petit n'en sorte que de 5 centimètres au plus en s'inclinant, et que le plus grand en sorte au moins de 7 décimètres en se relevant. Dans celui-ci, on met trois à quatre onces d'alcali fondu à une température rouge, et on y adapte un tube de verre plongeant dans le mercure; on adapte à l'autre

bout une alonge terminée par un tube recourbé qu'on peut, à volonté, faire plonger dans l'eau.

L'appareil ainsi disposé, et tout étant d'ailleurs bien luté, on fait rougir fortement le canon de fusil en excitant la combustion, au moyen d'un soufflet de forge. Lorsque le tube est extrêmement rouge, on fond peu-à-peu l'alcali qui par ce moyen est mis successivement en contact avec le fer, et converti presqu'entièrement en métal. Dans cette opération, il se dégage, en même tems que le métal se volatilise, beaucoup de gaz hydrogène qui quelquefois est très-nébuleux, et qui provient de l'eau que contient l'alcali. Tant que le canon n'est point rempli de métal, les gaz se dégagent par le tube qui plonge dans l'eau; mais aussitôt qu'il en est plein, ce qui arrive quelquefois, et ce qui arriveroit toujours s'il étoit plus long, ils se dégagent par le tube qui plonge dans le mercure: de cette manière on ne court point de dangers, et on est averti que l'opération touche à sa fin, quand le dégagement des gaz cesse. Alors on retire du feu le canon qui n'a nullement souffert, si les luts ont bien tenu; et qui, au contraire, est fondu, si les luts se sont détachés. On le laisse refroidir, et on en coupe l'extrémité

inférieure près de l'endroit où elle sortoit du fourneau : c'est dans cette extrémité inférieure et en grande partie dans l'alonge qu'on trouve le métal. Celui qui passe dans l'alonge est très-pur, mais celui qui reste dans le canon de fusil ne l'est pas ; on le purifie en le fondant et le comprimant dans le naphte. Pour cela, on se sert avec beaucoup de succès de petites éprouvettes de verre, et d'une tige cylindrique de fer bien sèche, dont le diamètre est presque égal à celui de l'éprouvette. A peine le métal est-il fondu, qu'en le comprimant avec la tige, on le fait jaillir en morceaux très-brillans et très-purs qu'on laisse refroidir, et qu'on peut réunir en un seul par la compression et la fusion. Ainsi réuni, le métal se conserve très-bien dans de l'huile de naphte.

Si on suit exactement ce procédé, il est impossible de ne point réussir dans la préparation de ces métaux. Dans chaque opération, nous en obtenons au moins vingt-cinq grammes, et nous en obtiendrions beaucoup plus si nos tubes étoient plus larges.

Propriétés du métal de la potasse.

Ce métal a un éclat métallique semblable à celui du plomb. On peut le pétrir entre les doigts comme de la cire, et le couper plus facilement que le phosphore le plus pur. Sa pesanteur spécifique est de 0,874, celle de l'eau étant 1. Aussitôt qu'on le jette sur l'eau, il s'enflamme et se promène lentement sur ce liquide; lorsque l'inflammation cesse, il se fait ordinairement une petite explosion, et il ne reste dans l'eau que de la potasse caustique très-pure. Pour déterminer la quantité d'hydrogène que le métal dégage dans son contact avec l'eau, nous en avons rempli un tube de fer qui avoit reçu par là un accroissement en poids de 2.284 grammes, et nous avons introduit le tube fermé par un disque de verre, sous une cloche pleine d'eau. A peine l'eau a-t-elle touché le métal, qu'il a été projeté contre la partie supérieure de la cloche en dégageant beaucoup de gaz hydrogène, mais sans aucune apparence d'inflammation.

Ce gaz hydrogène étoit très-pur, et formoit un volume de 648.92 centimètres cubes, le

thermomètre étant à 6°, et le baromètre à 76 centimètres.

Le métal de la potasse se combine très-bien avec le phosphore et le soufre ; cette combinaison est si intime qu'au moment où elle a lieu, il y a grand dégagement de chaleur et de lumière. Le phosphure projeté dans l'eau y forme beaucoup de gaz hydrogène phosphoré qui s'enflamme : le sulfure y forme sans doute un sulfate et un sulfure hydrogéné.

Il se combine aussi avec un grand nombre de métaux, et sur-tout avec le fer et le mercure. Tandis qu'il rend le fer mou, il donne de la dureté au mercure ; et selon que ces alliages contiennent plus ou moins du métal, ils décomposent l'eau plus ou moins rapidement. Tous deux se font aisément. Pour obtenir le premier, il faut chauffer assez fortement les deux matières ensemble ; mais à peine le métal de la potasse est-il sur le mercure qu'il s'applatit, tourne très-rapidement et disparoît. S'il y a beaucoup de mercure, l'alliage est liquide ou mou ; si c'est le contraire, il est solide.

Mais parmi les combinaisons que ce métal est susceptible de former, il n'en est point de plus curieuses ni de plus importantes que celles qui résultent de son action sur les gaz.

Il brûle vivement dans le gaz oxigène, à la température ordinaire, l'absorbe et se transforme en potasse.

Mis en contact avec l'air atmosphérique, sans élever la température, il a d'abord pris une belle couleur bleue ; ensuite en l'agitant, il s'est fondu, a formé un bain brillant, s'est enflammé, a absorbé tout l'oxigène de l'air, s'est converti en potasse, et n'a point absorbé d'azote. Ainsi donc il n'a aucune action sur ce dernier gaz.

Il n'en est pas de même sur le gaz hydrogène; il peut, un peu au-dessous de la température rouge cerise, en absorber une quantité remarquable, et se transformer alors en une matière solide d'un gris blanchâtre; d'où par l'eau, il se dégage une très-grande quantité d'hydrogène.

Son action sur le gaz hydrogène phosphoré, sulfuré, arseniqué, est encore plus grande que sur le gaz hydrogène; à une température d'environ 70°, il les décompose, s'empare du phosphore, du soufre, de l'arsenic et d'une portion de l'hydrogène qu'ils contiennent. La décomposition de l'hydrogène phosphoré a même lieu avec flamme. La portion d'hydrogène non absorbée, reste à l'état de gaz.

Sa combustion dans les gaz acide nitreux, et acide muriatique oxigéné, est aussi vive que dans le gaz oxigène. Quelquefois pourtant l'inflammation n'a point lieu tout de suite; mais cela tient à ce que le métal se recouvre de sel qui protège le centre de la matière contre l'action du gaz. Alors il faut remuer la matière, et bientôt une vive lumière est produite.

On peut analyser rigoureusement, et en un instant, le gaz nitreux et le gaz oxide d'azote par le métal de la potasse. Aussitôt ou presqu'aussitôt que ce métal est fondu et en contact avec ces gaz, il devient bleu, s'enflamme, absorbe tout l'oxigène avec une rapidité extrême, et laisse l'azote à nu. C'est encore de cette manière qu'il agit sur le gaz acide sulfureux, sur le gaz acide carbonique, et le gaz oxide de carbone provenant de la décomposition du carbonate de barite par le fer. Seulement son action sur ces gaz est moins vive que sur les gaz nitreux et oxide d'azote. Avec le gaz acide sulfureux, on obtient un sulfure de potasse et point de résidu gazeux; avec les gaz acide carbonique et oxide de carbone, on obtient du charbon, de la potasse, et toujours point de résidu gazeux. Cependant lorsque la température est très-élevée, le charbon peut produire avec les alcalis, les

métaux qu'on fait si facilement avec le fer : ce qui nous en a convaincus, c'est que dans cette opération, il y a un grand dégagement de vapeurs blanches, d'une odeur particulière due au métal même. Mais comme nous n'avons jamais pu obtenir qu'un charbon faisant effervescence, nous en avons conclu que, si par une forte chaleur, il y avoit production de métal, le gaz oxide de carbone devoit le détruire à mesure que la chaleur devenoit moindre. C'est ce que M. Curaudau, depuis, a prouvé plus directement au moyen d'un artifice qui consiste à présenter un corps froid aux vapeurs des métaux, lorsqu'elles sont encore exposées à une chaleur rouge : alors étant subitement condensées, elles n'ont pas le tems de s'altérer. Quoi qu'il en soit, il ne résulte de là qu'un procédé très-défectueux pour séparer les métaux des alcalis; parce que d'une part, lorsqu'on n'ajoute point de fer au mélange, ou qu'on ne met point ce mélange dans un canon de fusil, on n'en obtient que très-peu de métal; et que de l'autre, le peu de métal qu'on obtient, est impur. Au lieu de charbon, nous ne doutons point qu'il seroit possible de substituer le manganèse et le zinc au fer, dans la préparation de ces métaux.

Nous avons aussi examiné l'action du métal de la potasse sur le gaz acide muriatique. A la température ordinaire, cette action est très-lente; mais aussitôt que le métal est fondu, il y a combustion avec dégagement de lumière, et il en résulte du muriate de potasse et du gaz hydrogène : comme la quantité de gaz hydrogène recueilli dans cette expérience est précisément la même que celle que donne le métal dans son contact avec l'eau, et qu'on sait, d'après les expériences de MM. Henry et Berthollet, que le gaz acide muriatique contient beaucoup d'eau, on peut croire que cet hydrogène provient de l'action de l'eau de l'acide sur le métal, et par conséquent on ne peut en rien conclure sur la nature de cet acide.

Il faudroit, pour résoudre cette question, avoir de l'acide muriatique sans eau; mais on ne peut en avoir sans eau, ainsi qu'on le verra par la suite, qu'autant qu'on le combine avec d'autres corps, qui alors s'opposent à sa décomposition : voilà pourquoi, lorsqu'on traite le mercure doux ou le gaz acide muriatique oxigéné, par le phosphore, on obtient une liqueur formée d'oxigène, de phosphore et d'acide muriatique, dont les principaux caractères sont d'être fortement acide, sans couleur,

très-limpide; de se troubler dans l'espace de quelques jours et de déposer du phosphore; d'enflammer spontanément, par le contact de l'air, le papier joseph qu'on en imbibe; d'opérer par elle-même et subitement la combustion du métal de la potasse; enfin de former, avec le fer chauffé au rouge, du muriate de fer et du phosphure de fer, sans dégagement d'autres gaz qu'un peu d'acide muriatique.

Toutes les expériences dont on vient de parler peuvent s'expliquer, soit qu'on regarde les métaux alcalins comme des corps simples, soit qu'on les regarde comme des hydrures, et probablement que beaucoup d'autres pourront également recevoir une double interprétation; mais il n'en est pas de même de celles qui suivent.

Lorsqu'on met ce métal en contact avec le gaz ammoniac dans un tube bien sec sur le mercure, et qu'on le fait fondre, il disparoît peu-à-peu, se transforme en une matière grise verdâtre très-fusible; l'ammoniaque elle-même disparoît en presque totalité, et se trouve remplacée dans le tube par un volume de gaz hydrogène égal à environ les deux tiers de celui de gaz ammoniac employé. Si on chauffe fortement dans le tube de verre même tout

rempli de mercure, la matière grise verdâtre qui est attachée à la partie supérieure sous la forme de plaque, on peut en retirer au moins les trois cinquièmes de l'ammoniaque absorbée : savoir, deux cinquièmes d'ammoniaque non décomposée, et un cinquième d'ammoniaque décomposée, ou dont les élémens ont été rendus par le feu à l'état de liberté. Si ensuite on met avec quelques gouttes d'eau la matière grise verdâtre ainsi fortement chauffée, on en dégage sensiblement les deux autres cinquièmes d'ammoniaque absorbée; on n'en dégage point d'autre gaz, et ce qui reste n'est que la potasse très-caustique. Enfin, si l'on reprend le gaz ammoniac dégagé par le feu de la matière grise verdâtre, et si on s'en sert pour traiter de nouveau métal, il y a de nouveau formation de matière grise verdâtre semblable à la précédente, absorption de gaz ammoniac, et apparition d'une grande quantité de gaz hydrogène. On peut encore répéter cette expérience avec l'ammoniaque retirée de cette seconde matière grise verdâtre, etc., et toujours on obtiendra les mêmes phénomènes; en sorte que, par ce moyen, avec une quantité donnée d'ammoniaque, on peut obtenir plus que son volume de gaz hydrogène.

Actuellement recherchons d'où peut provenir ce gaz hydrogène. Admettra-t-on qu'il vient de l'ammoniaque décomposée? Mais cela est impossible, puisqu'on retire toute l'ammoniaque employée. D'ailleurs, on a vu que le métal ne peut point se combiner avec le gaz azote, et qu'au contraire il se combine assez bien avec le gaz hydrogène, pour qu'on puisse, par ce moyen, opérer la séparation de ces deux gaz; de plus, on peut encore ajouter à toutes ces preuves, qu'en traitant des quantités égales de métal par l'eau et par le gaz ammoniac, on obtient absolument de part et d'autre la même quantité de gaz hydrogène.

Ainsi cet hydrogène ne provient que de l'eau qu'on pourroit supposer dans le gaz ammoniac, ou du métal lui-même; mais, d'après les expériences de M. Berthollet le fils, il est prouvé que le gaz ammoniac ne contient point sensiblement d'eau; et on obtient tant d'hydrogène que, pour supposer qu'il soit dû à l'eau de l'ammoniaque, il faudroit admettre que cette ammoniaque contient plus que son poids d'eau, ce qui est absurde. Donc le gaz hydrogène provient du métal; et comme, lorsqu'on en a séparé ce gaz, ce métal se trouve transformé

en alcali, donc ce métal ne paroît être qu'une combinaison d'alcali et d'hydrogène.

De la décomposition et de la recomposition de l'acide boracique.

Pour décomposer l'acide boracique, on met parties égales de métal et d'acide boracique bien pur et bien vitreux, dans un tube de cuivre auquel on adapte un tube de verre recourbé. On dispose le tube de cuivre dans un petit fourneau, et on engage l'extrémité du tube de verre dans un flacon plein de mercure. L'appareil étant ainsi disposé, on échauffe peu-à-peu le tube de cuivre jusqu'à le faire rougir légèrement, et on le conserve dans cet état pendant quelques minutes ; alors l'opération étant terminée, on le fait refroidir, et on en tire la matière. Voici les phénomènes qu'on observe dans cette expérience.

Lorsque la température est à environ 150 degrés, tout-à-coup le mélange rougit fortement ; ce qu'on voit d'une manière frappante en se servant d'un tube de verre. Il y a même tant de chaleur produite, que dans ce dernier cas, le tube fond en partie et se brise quelquefois, et que presque toujours l'air des

vaisseaux est repoussé avec force. Depuis le commencement jusqu'à la fin de l'expérience, il ne se dégage que de l'air atmosphérique, et quelques bulles de gaz hydrogène qui ne répondent pas à la 50e. partie de ce que le métal employé en dégageroit par l'eau. Tout le métal disparoît constamment en décomposant une partie de l'acide boracique; et ces deux substances sont converties, par leur réaction réciproque, en une matière grise olivâtre, qui est un mélange de potasse, de borate de potasse, et du radical de l'acide boracique. On retire ce mélange du tube en y versant de l'eau et chauffant légèrement, et on en sépare le radical boracique par des lavages à l'eau chaude ou froide : ce qui ne s'y dissout point, est ce radical même qui jouit des propriétés suivantes (1).

Le radical boracique est brun verdâtre, fixe et insoluble dans l'eau; il n'a pas de saveur, et n'a d'action ni sur la teinture de tournesol,

---

(1) Avant de faire ces lavages, il est bon de saturer par l'acide muriatique, l'alcali que contient la matière; car il nous paroît que le radical boracique peut s'oxider, et alors se dissoudre dans cet alcali auquel il donne une couleur très-foncée.

ni sur le sirop de violettes. Mêlé avec le muriate suroxigéné de potasse ou le nitrate de potasse, et projeté dans un creuset rouge, il en résulte une vive combustion dont l'acide boracique est un des produits. Lorsqu'on le traite par l'acide nitrique, il y a une grande effervescence, même à froid; et lorsqu'on fait évaporer la liqueur, on obtient encore beaucoup d'acide boracique. Il décompose très-facilement, à l'aide de la chaleur, les sulfates, les sulfites, les carbonates et les oxides métalliques.

Mais de tous les phénomènes produits par le radical boracique dans son contact avec les divers corps, les plus curieux et les plus importans sont ceux qu'il nous présente avec l'oxigène.

En projetant trois décigrammes de radical boracique dans un creuset d'argent à peine rouge obscur, et en recouvrant ce creuset d'une cloche d'environ un litre de capacité, pleine d'oxigène et placée sur le mercure, il se fait une combustion des plus instantanées; et le mercure remonte avec tant de rapidité jusqu'à la moitié de la cloche, qu'il la soulève avec force. Néanmoins il s'en faut de beau-

coup que dans cette expérience, la combustion du radical boracique soit complètement opérée. Ce qui s'y oppose, c'est que ce radical passe d'abord tout entier à l'état d'un oxide noir dont nous croyons avoir reconnu l'existence, et que les parties extérieures de cet oxide passant ensuite à l'état d'acide boracique, elles se fondent et privent par ce moyen les parties intérieures du contact de l'oxigène. Aussi, pour les brûler complètement, est-il nécessaire de les laver et de les mettre de nouveau en contact avec du gaz oxigène, toujours à la chaleur rouge cerise. Mais alors elles brûlent avec moins de force et absorbent moins d'oxigène que la première fois, parce qu'elles sont déja oxidées; et toujours les parties extérieures passant à l'état d'acide boracique qui se fond, empêchent la combustion des parties intérieures : de sorte que pour les convertir toutes en acide boracique, il faut les soumettre à un grand nombre de combustions successives et à autant de lavages.

Dans toutes ces combustions, il y a toujours fixation d'oxigène sans dégagement d'aucun gaz; et toutes donnent des produits assez acides pour qu'en traitant ces produits par l'eau bouil-

lante, on obtienne, par une évaporation convenable et par le refroidissement, de l'acide boracique cristallisé.

Le radical boracique se comporte avec l'air absolument comme avec l'oxigène, avec cette différence seulement que la combustion y est moins vive. Nous avons déja fait plusieurs essais pour déterminer la quantité d'oxigène que ce radical absorbe pour devenir acide boracique, et nous ne croyons pas nous éloigner de la vérité en la fixant à la moitié de son poids; en sorte que cent cinquante parties d'acide boracique contiendroient cinquante d'oxigène.

Tout nous prouve que le radical boracique, que nous nous proposons d'appeler *bore*, est d'une nature particulière, et qu'on doit le placer à côté du charbon, du phosphore, et du soufre. La décomposition de l'acide boracique explique déja d'une manière très-heureuse plusieurs faits qui, jusqu'à présent, ne se rattachoient pas bien à la théorie générale, particulièrement les deux suivans qui ont été observés par M. Descostils. M. Descostils, en exposant à un grand feu de forge des mélanges d'acide boracique, de charbon et de fer ou de platine, a obtenu des culots, qui, traités par l'acide nitro-mu-

riatique, lui ont donné des quantités très-sensibles d'acide boracique. Il est évident que, dans cette expérience, l'acide boracique est décomposé et qu'il se forme des borures (1).

---

(1) Plusieurs chimistes ont fait des essais sur la décomposition de l'acide boracique, d'où ils ont tiré des conséquences diverses.

Fabroni a prétendu que cet acide n'étoit autre chose qu'une modification de l'acide muriatique. (*Voyez* le Système de chimie de M. Fourcroy, article *Acide boracique.*)

On trouve dans le 35e. vol. des Annales de chimie, pag. 202, une longue suite d'expériences sur les phénomènes que présente l'acide boracique, en le traitant par l'acide muriatique oxigéné : ces expériences sont de Crell, qui en conclut que le charbon est un de ses élémens.

Enfin M. Davy, en soumettant l'acide boracique humecté à l'action du fluide galvanique, a remarqué des traces noires combustibles au pôle négatif; mais il dit, qu'occupé d'expériences sur les alcalis, il n'a pu donner de suite à cette observation. Voyez le Mémoire de M. Davy, parvenu en France il y a deux mois, et dont un extrait a été inséré dans le Bulletin de la Société philomatique. Ainsi, jusqu'à présent les principes de l'acide boracique n'étoient point encore connus. Nous avions, à la vérité, annoncé, le 21 juin, que cet acide contenoit de l'oxigène, et par conséquent quelque corps combustible. (*Voyez* le Bulletin de la Société philomatique,

Des propriétés de l'acide fluorique et sur-tout de son action sur le métal de la potasse.

Notre premier soin dans ce travail, devoit être d'obtenir de l'acide fluorique pur; mais comme cet acide n'existe que combiné avec la chaux et qu'on n'a point encore pu l'en séparer sans qu'il entrât en combinaison avec d'autres corps, nous avons été obligés de faire un grand nombre d'essais qui nous ont procuré l'avantage d'observer plusieurs faits dont les plus remarquables sont les suivans. Lorsqu'on calcine dans un tube de fer un mélange de fluate de chaux et d'acide boracique pur et vitrifié, il s'en dégage une grande quantité de gaz fluorique. Ce gaz produit avec l'air des vapeurs aussi épaisses que celles que forment ensemble le gaz acide muriatique et le gaz ammoniac; il en produit également avec tous les autres gaz, excepté avec le gaz muriatique, pourvu que ces gaz n'aient point été desséchés. Mais

Juillet 1808); mais, comme nous ne l'avions que décomposé, et que nous ne l'avions point recomposé, on n'en regardoit point la nature comme déterminée.

il n'altère plus la transparence d'aucun d'entre eux, dès qu'ils ont été en contact pendant quelque tems, soit avec de la chaux, soit avec du muriate de chaux. Dans le premier cas, où il y a production de fortes vapeurs, le volume de gaz diminue également et seulement de quelques centièmes à la température de 7 degrés centigrades. Dans le second cas, où les gaz conservent leur transparence, leur volume ne change pas. Concluons donc de là que le gaz acide fluorique est un excellent moyen pour indiquer la présence de l'eau hygrométrique dans les gaz, et que tous en contiennent excepté le gaz acide muriatique, le gaz fluorique, et probablement le gaz ammoniac. C'est pourquoi en exposant le gaz acide muriatique et le gaz fluorique à un froid de 15 à 19°, on n'en sépare aucune trace de liquide; au lieu qu'en exposant le gaz acide sulfureux, le gaz acide carbonique, etc., au même degré de froid, il se dépose subitement de l'eau.

Les vapeurs épaisses que produit le gaz fluorique dans les gaz qui contiennent de l'eau hygrométrique, annoncent en lui une grande affinité pour l'eau: aussi ce n'est point exagérer que de dire qu'elle peut en absorber

plus que d'acide muriatique. Quand l'eau en est ainsi saturée, elle est limpide, fumante, et des plus caustiques. On en retire par la chaleur environ la cinquième partie de ce qu'elle en contient, et quelque chose qu'on fasse ensuite, il est impossible d'en retirer davantage; alors elle ressemble à de l'acide sulfurique concentré; elle en a la causticité et l'aspect; comme lui elle n'entre en ébullition qu'à une température bien supérieure à celle de l'eau bouillante, et se condense toute entière en stries, quoiqu'elle contienne encore une très-grande quantité de gaz. N'est-il point extrêmement probable d'après cela, sinon même démontré, que les acides sulfurique et nitrique seroient gazeux s'ils étoient purs, et qu'ils ne doivent l'état liquide, sous lequel ils sont, qu'à l'eau qu'ils contiennent?

Quoique notre gaz fluorique ait une extrême affinité pour l'eau et qu'il n'en contienne point, puisqu'il provient de matières absolument sèches, etc.; cependant il ne sauroit en dissoudre ni en gazéifier la plus petite quantité. Nous avons mis en contact pendant plusieurs heures sur le mercure un litre de gaz fluorique avec une goutte d'eau, et cette goutte loin de

disparoître a augmenté de volume. Il est donc prouvé par là que ce gaz ne peut contenir d'eau en aucune manière ni à l'état hygrométrique, ni à l'état de combinaison. Le gaz ammoniac est absolument dans le même cas, du moins pour l'eau combinée. Mais il n'en est pas de même du gaz acide muriatique ; il ne contient point, à la vérité, d'eau hygrométrique, mais il en contient d'intimement combinée, ainsi que MM. Henry et Berthollet l'ont fait voir les premiers. Nous sommes même parvenus, en faisant passer à une douce chaleur du gaz muriatique au travers de la litharge fondue et réduite en poudre grossière, à extraire et à faire ruisseler cette eau qui doit former environ la quatrième partie de son poids, d'après diverses expériences que nous avons faites, et qu'on rapportera dans la suite de ce Mémoire.

Les autres gaz ne se comportent point avec l'eau comme les précédens. Aucun ne contient d'eau combinée, et tous contiennent de l'eau hygrométrique. Il résulte donc de là que le gaz acide fluorique et probablement le gaz ammoniac ne contiennent ni eau hygrométrique, ni eau combinée ; que le gaz acide muriatique ne contient point d'eau hygrométrique, et qu'il

en contient de combinée ; et que tous les autres ne contiennent que de l'eau hygrométrique (1).

Ce qu'il y a de plus frappant dans ces résultats, c'est de voir que le gaz acide muriatique contient de l'eau, et que les gaz fluorique et ammoniacal n'en contiennent point; c'est de voir sur-tout que le gaz acide muriatique en contient dans des proportions telles que si elle étoit entièrement décomposée par un métal, tout l'acide seroit absorbé par l'oxide, et transformé en muriate métallique. C'est même, ainsi que nous nous en sommes assurés, ce qui a lieu lorsqu'on fait passer l'acide muriatique peu-à-peu et successivement dans plusieurs canons de fusil qui sont portés au rouge et pleins de tournure de fer.

Plus on réfléchit sur tous ces phénomènes, et plus on voit qu'il est difficile de s'en rendre compte. Ne seroit-il pas possible pourtant que l'oxigène et l'hydrogène fussent deux des principes constituans du gaz acide muriatique,

(1) MM. Gay-Lussac et Thenard sont bien certains, d'après les expériences de M. Berthollet fils, que le gaz ammoniac ne contient point d'eau combinée. Ils n'osent point encore assurer qu'il n'en contient point d'hygrométrique.

qu'ils n'y fussent point à l'état d'eau, et qu'il ne s'en formât qu'au moment où cet acide entreroit en combinaison avec les corps; en sorte que dans les muriates il seroit tout autre qu'à l'état de gaz? Quoi qu'il en soit, ce qu'il y a de certain, c'est que tous les muriates indécomposables par le feu, et qui ne contiennent que peu ou point d'eau, ne peuvent être décomposés à une très-haute température, ni par le phosphate acide de chaux vitreux, ni par l'acide boracique aussi vitrifié; qu'ainsi dans les muriates, l'acide est retenu avec une force très-grande; et que si l'acide sulfurique étoit lui même privé d'eau, il est très-probable qu'il ne pourroit pas les décomposer. Mais ne nous arrêtons pas plus longtems à cette hypothèse reprenons l'examen des propriétés de notre gaz fluorique. Nous avons déja considéré ses propriétés physiques, son action sur l'air, sur tous les gaz et sur l'eau. Voyons maintenant celle qu'il exerce sur les matières végétales: il les attaque avec autant de force au moins que l'acide sulfurique, et paroît comme cet acide, agir sur ces matières, en déterminant une formation d'eau; car il les charbonne. Aussi transforme-t-il facilement l'alcool en un véritable éther que nous nous proposons d'étudier;

et noircit-il sur-le-champ le papier le plus sec, en répandant des vapeurs dues à l'eau qui se forme et qui l'absorbe.

Tout nous prouve donc que ce gaz fluorique est un des acides les plus puissans, et qu'il ne le cède en rien pour la force et la causticité à l'acide sulfurique concentré; et cependant il n'a aucune action sur le verre. Soupçonnant d'après cela qu'il contenoit quelque substance qui l'empêchoit de réagir sur la silice, nous avons en effet bientôt reconnu qu'il tenoit en dissolution une grande quantité d'acide boracique.

Considérant alors que ce gaz que nous appelons désormais gaz fluo-borique, ne connoit point d'eau, et qu'il n'étoit pas susceptible d'en dissoudre, nous avons pensé contre l'opinion actuellement reçue, qu'il en seroit probablement de même de celui qui seroit préparé dans des vases de plomb par l'acide sulfurique concentré.

Mais nous avons été trompés dans notre attente : au lieu d'obtenir par ce moyen cet acide à l'état de gaz, nous l'avons obtenu à l'état liquide, jouissant des propriétés suivantes; il répand dans l'air d'épaisses vapeurs; il s'échauffe et entre même subitement en ébullition

avec l'eau ; à peine est-il en contact avec le verre, qu'il le dépolit, l'échauffe fortement, et se réduit en gaz siliceux. De toutes ses propriétés, la plus extraordinaire, c'est son action sur la peau. A peine la touche-t-il, que déja elle est désorganisée. Un point blanc se manifeste aussitôt, et une douleur se fait bientôt sentir ; les parties voisines du point touché ne tardent point à devenir blanches et douloureuses, et peu après il se forme une cloche, dont les parois sont une peau blanche très-épaisse et qui contient du pus.

Quelque petite même que soit la quantité d'acide, ces phénomènes ont également lieu ; le développement s'en fait seulement avec lenteur ; ce n'est quelquefois que sept à huit heures après le contact qu'on les observe, et pourtant la brûlure est encore assez forte pour causer une vive douleur, ôter le sommeil et donner un mouvement de fièvre. On arrête les effets de ces sortes de brûlures, ainsi que nous nous en sommes convaincus sur nous-mêmes, en appliquant dessus, aussitôt qu'elles sont faites, une dissolution foible de potasse caustique, que nous savons par expérience être un excellent remède contre les brûlures ordinaires.

On prévoit aisément que nous ne devions

point négliger de mettre un liquide aussi actif en contact avec le métal de la potasse. Cette expérience a été faite dans un tube de cuivre. D'abord nous avons jeté gros comme une petite noisette de métal dans une petite quantité de ce liquide : et sur-le-champ il en est résulté une détonation des plus vives, avec un grand dégagement de chaleur et de lumière. Ensuite, voulant savoir quelle étoit la cause de ces phénomènes, nous avons fait arriver peu-à-peu le liquide sur le métal. De cette manière, il n'y a eu que chaleur, et on a pu recueillir les produits de l'expérience. Ces produits étoient de l'hydrogène, du fluate de potasse et de l'eau. Par conséquent, ce liquide si actif est une combinaison d'eau et d'acide fluorique.

On voit donc que cet acide tend à se combiner avec tous les corps ; et qu'il forme avec eux des combinaisons solides, liquides ou gazeuses, selon qu'il conserve plus ou moins d'élasticité ou de force expansive : c'est le seul acide qui soit dans ce cas ; et cette propriété même, est une preuve que c'est le plus fort et le plus actif de tous.

Puisqu'on ne peut par aucun moyen avoir l'acide fluorique pur, on ne peut l'étudier que déja combiné avec quelque corps. Seulement

il faut le prendre combiné avec tel ou tel corps, selon que l'on veut obtenir tel ou tel résultat.

S'agit-il de l'unir avec les alcalis, les terres et les oxides métalliques, il faut se garder d'employer de l'acide fluorique siliceux ; car alors il en résulte des sels triples : c'est ainsi qu'en versant de la potasse dans du fluate acide de silice, on obtient un sel triple presque insoluble. C'est encore ainsi qu'en versant du muriate de barite dans du fluate acide de silice, on obtient, au bout de quelque tems, un précipité cristallin insoluble dans un grand excès d'acide nitrique, qu'on pourroit confondre avec le sulfate de barite, et qui n'est autre chose que du fluate de silice et de barite.

Mais lorsqu'au lieu de vouloir combiner l'acide fluorique avec les corps, on veut le décomposer, comme nous nous sommes proposé de le faire, par le métal de la potasse, alors il est évident qu'on ne doit point employer l'acide fluorique liquide à cause de l'eau qui s'y trouve, et qu'on doit préférer soit le gaz fluorique tenant en dissolution de l'acide boracique, ou plutôt encore le gaz fluorique siliceux, parce que dans celui-ci le corps étranger, ne contenant rien de combustible, ne peut point induire

en erreur, et ne peut nuire qu'en disséminant la matière. Aussi est-ce de ce gaz, et particulièrement du gaz fluorique siliceux, que nous nous sommes servis dans nos essais sur la décomposition de l'acide fluorique, dont nous allons rendre compte actuellement.

Lorsqu'on met en contact à la température ordinaire le métal de la potasse avec le gaz fluorique siliceux, il n'éprouve pas d'altération sensible ; il ne devient que légèrement terne à la surface; mais si on le fait fondre, bientôt il s'épaissit et brûle vivement avec un grand dégagement de chaleur et de lumière. Dans cette combustion, il y a une grande absorption d'acide fluorique, très-peu de gaz hydrogène dégagé, disparition du métal, et production d'une matière solide dont la couleur est brune-rougeâtre. Si on traite cette matière par l'eau froide, il y a dégagement de gaz hydrogène, quoiqu'elle ne paroisse plus contenir de métal. Si, après l'avoir traitée par l'eau froide, on la traite par l'eau chaude, il se dégage encore de l'hydrogène, mais bien moins que la première fois; et en somme il s'en dégage à peine le tiers de ce qu'en donneroit le métal même avec l'eau. Si on rassemble les eaux de lavage et qu'on les fasse évaporer, on en retire

seulement du fluate de potasse avec excès d'alcali; et si on examine le résidu qui, bien lavé, est toujours brun-rougeâtre, on trouve qu'il jouit des propriétés suivantes : lorsqu'on le jette dans un creuset d'argent rouge-cerise, il brûle vivement et dégage un peu de gaz acide : alors d'insoluble qu'il étoit dans l'eau, il est devenu en partie soluble. La partie qui se dissout, est du fluate de potasse; celle qui ne s'y dissout point, est du fluate de potasse et de silice.

Si, au lieu de faire cette expérience dans un creuset, on la fait avec du gaz oxigène dans une petite cloche de verre recourbée qu'on échauffe graduellement, l'inflammation est plus vive que dans l'air; il y a absorption d'une grande quantité d'oxigène, et le gaz qui reste après la combustion, n'est que du gaz oxigène pur, plus un peu d'acide fluorique. Le produit est solide comme dans l'expérience précédente, et formé de fluate de potasse et de silice.

Il est évident maintenant que, puisqu'en brûlant du métal de la potasse dans le gaz acide fluorique, il ne se dégage point ou presque point de gaz hydrogène, on ne peut point attribuer cette combustion à l'eau; ainsi dans cette expérience, ou l'acide fluorique est décomposé, ou il se combine avec le métal

sans l'oxider. Ces deux hypothèses étant les seules qu'on puisse faire, discutons-les successivement. Si c'étoit le métal qui se combinât tout entier avec l'acide fluorique, il en résulteroit probablement une combinaison très-inflammable, et qui par l'eau donneroit de suite autant d'hydrogène que le métal lui-même; mais on n'en obtient que le tiers de ce qu'on devroit obtenir. D'ailleurs une combinaison de ce genre est contraire à tous les faits dans toutes les hypothèses possibles, soit qu'on considère l'action de l'acide fluorique sur les métaux et sur les alcalis, soit qu'on considère l'action du métal de la potasse sur tous les autres acides. Concluons donc de là que c'est probablement l'acide fluorique qui est décomposé. Par conséquent, il doit se former dans cette décomposition une combinaison du radical fluorique avec la potasse et la silice. Il paroît que quand ce radical n'est combiné qu'avec la potasse, il peut décomposer l'eau comme les phosphures; mais que quand il est combiné avec la potasse et la silice, il ne la décompose pas, sans doute par la raison que cette combinaison triple est insoluble.

Quoi qu'il en soit, il est extrêmement facile d'opérer la combustion du métal de la potasse

dans le gaz fluorique. Lorsqu'on ne veut brûler qu'une petite partie de métal, l'opération se fait commodément sur le mercure, dans une petite cloche de verre, soufflée à la lampe, au haut de laquelle on porte le métal avec une tige de fer, et qu'on chauffe jusqu'à ce qu'il soit enflammé.

Mais lorsqu'on veut brûler une grande quantité de métal, il faut faire l'opération dans une cloche d'un litre environ. D'abord on remplit à deux travers de doigt près la cloche de gaz acide fluorique; ensuite on porte le métal dans l'intérieur de cette cloche, au moyen d'un fil de fer convenablement recourbé; puis on y fait passer une petite capsule rouge-cerise que l'on tient avec des pinces, et faite, si l'on veut, avec un creuset dont on a enlevé une partie des parois; lorsque par l'agitation on est parvenu à faire tomber le mercure qu'elle contenoit, on y met tout de suite le métal de la potasse, qui bientôt brûle avec une très-grande énergie. La combustion étant faite, et la capsule étant refroidie, on la retire et l'on en détache la matière : cela fait, on peut brûler une autre quantité de métal dans cette petite capsule et dans cette cloche, pourvu qu'on fasse passer dans celle-ci la quantité d'acide fluorique

qui a été absorbée dans la première combustion. On peut, de la même manière, faire une troisième et quatrième combustion ; rien ne s'y oppose, puisqu'on peut toujours tenir la cloche également pleine de gaz fluorique, et qu'on se procure du métal facilement et à volonté, en se conformant strictement au procédé que nous avons donné. Nous ajouterons cependant, que pour que ces sortes d'expériences aient un succès complet, il faut avoir grand soin d'enlever avec du papier Joseph, l'huile qui est à la surface du métal ; autrement elle se décomposeroit et donneroit un peu de gaz hydrogène et de charbon. A la vérité, on ne peut point entièrement éviter cet inconvénient, car, quelque précaution qu'on prenne, il y a toujours une portion d'huile interposée entre les molécules métalliques ; mais la quantité en est si petite, qu'on peut la négliger, et qu'elle ne peut apporter aucune source d'erreur dans les résultats. C'est à cette huile qu'est due la propriété qu'ont quelquefois les métaux de la potasse et de la soude, de troubler l'eau de chaux.

De l'action du métal de la potasse sur les oxides et sels métalliques, et sur les sels terreux et alcalins.

Convaincus par un grand nombre d'expériences, qu'il n'étoit point possible d'avoir de l'acide muriatique exempt de tout autre corps, nous avons essayé de faire agir directement le métal de la potasse sur les muriates, afin de nous assurer si cet acide n'éprouveroit pas, par ce moyen, quelque altération.

Nous avons pris pour cela du muriate de barite fondu au rouge ; nous l'avons pulvérisé et introduit dans un tube de verre fermé par un bout, et dans lequel nous avions mis d'abord une petite boule de métal ; mais soit à froid, soit à une température rouge, il n'y a eu aucune action. Le métal a traversé le sel sans éprouver d'altération sensible ; aussi en le jetant sur l'eau après le refroidissement de la matière, s'est-il enflammé très-vivement. D'autres muriates alcalins n'ont pas donné de résultats plus satisfaisans.

Nous avons soumis alors à la même épreuve, et de la même manière, les muriates métalliques insolubles, tels que le muriate d'argent

et le mercure doux. A peine la chaleur étoit-elle supérieure à celle nécessaire pour fondre le métal, qu'il s'est manifesté une inflammation très-vive, et que ces deux sels ont été réduits. Dans l'une et l'autre réduction, le tube a été brisé, et, dans celle du muriate de mercure, il y a eu comme une légère détonation due à la vapeur mercurielle. Dans les deux cas, il ne s'est formé que du muriate de potasse, et on n'a observé aucun indice de décomposition de l'acide muriatique.

N'espérant plus trouver dans ce genre d'expériences un moyen de décomposer l'acide muriatique, nous avons cherché à connoître l'action du métal de la potasse sur les autres sels et oxides métalliques, en employant la même manière d'opérer que nous avons décrite précédemment. Dans presque toutes les expériences que nous avons faites, nous n'avons employé qu'une température un peu au-dessus de celle qui est nécessaire pour fondre le métal; il n'y a que pour décomposer le sulfate de barite, le phosphate de chaux, etc., l'oxide de fer, l'oxide de zinc, que nous avons été obligés d'en employer une d'environ trois cents degrés. Dans presque toutes, le tube dont nous nous servions a été brisé, et constamment nous

avons opéré sur un volume de métal égal à-peu-près à celui d'un petit pois, et un volume décuple de la substance à éprouver.

Nous nous bornerons, pour éviter les détails, à rapporter les résultats que nous avons observés :

1°. *Sulfate de barite.* Décomposé, mais à une température élevée et sans aucune inflammation : on en obtient du sulfure de barite.

2°. *Sulfite de barite.* Vive inflammation; formation de sulfure de barite.

3°. *Sulfite de chaux.* Légère inflammation; formation de sulfure très-jaune.

4°. *Sulfate de plomb.* Inflammation vive.

5°. *Sulfate de mercure peu oxidé.* Inflammation comme avec le mercure doux.

6°. *Nitrate de barite.* Inflammation très-vive et projection.

7°. *Nitrate de potasse.* Destruction du métal sans inflammation; ce qui est dû sans doute à ce que le nitre contenoit de l'eau.

8°. *Muriate sur-oxigéné de potasse.* Très-vive inflammation.

9°. *Phosphate de chaux.* Décomposition sans apparence d'inflammation; production de phosphure de chaux.

10°. *Carbonate de chaux*. Décomposition sans inflammation ; charbon mis à nu.

11°. *Chrômate de plomb*. Vive inflammation.

12°. *Chrômate de mercure*. Rougit légèrement ; la masse devient verte.

13°. *Arseniate de cobalt*. Vive inflammation.

14°. *Acide tungstique vert et jaune*. Vive inflammation.

15°. *Oxide rouge de mercure*. Inflammation très-vive ; légère détonation due à la vapeur mercurielle.

16°. *Oxide d'argent*. Très-vive inflammation ; réduction de l'argent.

17°. *Oxide puce de plomb*. Comme le précédent.

18°. *Oxide rouge de plomb*. Idem.

19°. *Oxides jaune et brun de cuivre*. Vive inflammation.

20°. *Oxide blanc d'arsenic*. Inflammation.

21°. *Oxide noir de cobalt*. Comme le précédent.

22°. *Oxide d'antimoine volatil*. Inflammation moins vive qu'avec les oxides de cuivre.

23°. *Oxide d'antimoine au maximum*. Inflammation très-vive.

24°. *Oxide d'étain au maximum*. Inflammation très-vive.

25°. *Potée d'étain*. Inflammation moins vive que la précédente.

26°. *Oxide rouge de fer*. Très-légère inflammation ; réduction du fer.

27°. *Oxide noir de fer*. Point d'inflammation ; réduction.

28°. *Oxide de manganèse au maximum*. Inflammation.

29°. *Oxide de manganèse au minimum*. Point d'inflammation.

30°. *Oxide jaune de bismuth*. Vive inflammation.

31°. *Oxide blanc de zinc*. Point d'inflammation ; réduction de l'oxide.

32°. *Oxide gris de nickel*. Inflammation assez vive.

33° *Oxide vert de chrôme*. Chaleur un peu plus élevée que celle nécessaire pour fondre le métal ; point d'inflammation ; production d'une matière noirâtre qui, refroidie complètement et ensuite exposée à l'air, s'enflamme subitement, comme un excellent pyrophore, et devient jaune. Cette matière est une combinaison de potasse et d'oxide de chrôme, qui se change à l'air en chrômate de potasse.

34°. *Acide sulfurique*, *acide nitrique*, *acide*

muriatique liquide, etc. Inflammation très-vive, à froid.

Il résulte de tous les faits précédens, que tous les corps dans lesquels on connoît la présence de l'oxigène, jusqu'à présent, sont décomposés par le métal de la potasse; que ces décompositions se font presque toutes avec dégagement de lumière et de chaleur; qu'il s'en dégage d'autant plus que l'oxigène est moins condensé, et que, par conséquent, c'est un moyen d'apprécier le degré de condensation de l'oxigène, dans chaque corps.

Du métal de la soude.

On prépare ce métal absolument comme celui de la potasse, et on le purifie de la même manière. Il a l'éclat métallique à un grand degré; sa couleur tient le milieu entre celle du plomb et de l'étain. Il est ductile, et si mou qu'on peut le pétrir comme de la cire. Sa combustibilité est moins grande que celle du métal de la potasse. Aussi, à une température de dix à quinze degrés, il ne prend point feu à l'air, et ne s'enflamme point lorsqu'on le projette dans l'eau : mais il s'agite à la surface de ce liquide en tournant avec une

rapidité extraordinaire, s'arrondit, forme comme une perle; dégage, à volume égal, presque deux fois autant d'hydrogène que celui de la potasse; s'échauffe considérablement; décrépite à la fin de la décomposition, et se transforme en soude. Lorsqu'il est pur, il ne se fond qu'à 90°; tandis que celui de la potasse entre en fusion à 58° therm. centigr. : mais lorsqu'on combine ces métaux ensemble dans diverses proportions, il en résulte des alliages beaucoup plus fusibles que les métaux purs. En effet, trois parties du métal de la soude et une partie du métal de la potasse, forment un alliage fusible à zéro, qui perd de sa fusibilité en diminuant la quantité du métal de la potasse; et qui en acquiert au contraire une plus grande en augmentant jusqu'à un certain point cette quantité. Cet alliage est même encore liquide à zéro, lorsqu'il contient dix fois autant du métal de la potasse que de celui de la soude, et il présente même alors une propriété remarquable, c'est d'être plus léger que l'huile de naphte. Dans tous les cas, quelle que soit la quantité des métaux qui le constituent, s'il se fond à zéro, il devient cassant lorsqu'on le solidifie par le refroidissement. Ces divers alliages expliquent pourquoi nous avons cru,

jusqu'au mois de juillet 1808, que le métal de la soude étoit liquide ; c'est que la soude dont nous nous sommes servis, et que nous regardions comme pure, parce que nous l'avions achetée dans un laboratoire très-accrédité, contenoit un peu de potasse. Sans doute c'est là la raison pour laquelle on a obtenu le métal de la potasse liquide ; car nous sommes bien certains que le nôtre est pur, et ne contient que de la potasse et de l'hydrogène. Du reste, le métal de la soude se comporte avec les divers corps, comme le métal de la potasse : ainsi en se combinant avec le soufre et le phosphore, en décomposant les oxides et muriates métalliques, ce métal dégage beaucoup de chaleur et de lumière, etc., etc.

De la nature et des propriétés de l'acide muriatique et de l'acide muriatique oxigéné.

Nous nous étions assurés, en nous occupant de la décomposition de l'acide fluorique, que le gaz muriatique étoit le seul de tous les gaz qui contînt de l'eau combinée, et cette singulière exception devoit nous engager à faire de nouvelles recherches pour déterminer, si, effectivement, cette eau étoit essentielle à sa nature

intime. Nous avons d'abord cherché à évaluer la quantité de l'eau qu'on pouvoit retirer du gaz muriatique, et nous y sommes parvenus de plusieurs manières.

Nous avons dissous dans l'eau 27,151 gram. de gaz muriatique, refroidi à — 20°, et nous l'avons précipité par le nitrate d'argent. Le muriate qui en est résulté pesoit 106,82 gram., représentant 20,61 gram. d'acide sec, parce que le muriate d'argent est composé de

100,00	argent.
7,60	oxigène.
25,71	acide.

par conséquent, les 27,151 gram. d'acide muriatique contenoient 6,54 grammes d'eau, ou 0,240 de leur poids. Cette quantité d'eau renferme à très-peu près assez d'oxigène pour produire l'oxide nécessaire à la saturation de l'acide combiné avec elle; car, dans le muriate d'argent dont nous avons rapporté les proportions, l'oxigène est à l'acide comme 1 : 3, 38; et dans le gaz muriatique, le rapport est de 1 à 3,53.

Pour vérifier ce résultat, nous avons fait passer, à une légère chaleur rouge, un courant de gaz muriatique sur de la tournure de fer

bien décapée. Il s'est dégagé beaucoup de gaz hydrogène, sans mélange sensible de gaz muriatique; on a obtenu en même tems beaucoup de muriate de fer, et la tournure restante n'étoit point oxidée; ce qui prouve que le gaz muriatique contenoit précisément assez d'eau pour oxider tout le fer qu'il pouvoit dissoudre. Ainsi, d'après ce résultat et d'après le rapport de l'oxigène à l'acide dans le muriate d'argent, il faut que le gaz muriatique contienne 0,251 de son poids d'eau.

D'un autre côté, en décomposant le gaz muriatique oxigéné par le gaz ammoniacal, on trouve qu'il contient précisément la moitié de son volume de gaz oxigène, et qu'il peut absorber, par conséquent, un volume égal d'hydrogène. On trouve, de plus, qu'un mélange à parties égales de gaz muriatique oxigéné et de gaz hydrogène, se change au bout de plusieurs jours en gaz muriatique ordinaire, et qu'il ne se dépose point d'eau. Or la pesanteur spécifique du gaz muriatique oxigéné étant d'après nos expériences 2,470, celle de l'air étant prise pour unité, il résulte qu'en en retranchant le poids d'une demi-partie d'oxigène 0,5517, et en ajoutant à ce dernier celui 0,0732, d'une partie d'hydrogène pour former de l'eau, qu'une

quantité d'acide muriatique représentée par 2,470 + 0,0732 = 2,5432 contient. . . . . . 0,5517 + 0,0732 = 0,6249 d'eau, ou bien les 0,2457 de son poids. Cette quantité diffère peu des deux précédentes, de sorte que l'on peut conclure que le gaz muriatique ordinaire contient 0,25 de son poids d'eau.

Ces résultats démontrant que le gaz muriatique contient assez d'eau pour oxider les métaux qu'il peut dissoudre, il ne seroit pas possible, ou au moins, il seroit très-difficile de le décomposer directement. C'est d'après cela que, sans perdre l'espoir de le décomposer, nous avons cherché à le retirer du gaz muriatique oxigéné, en enlevant l'oxigène par des corps combustibles, parce que nous avions trouvé que le gaz muriatique oxigéné ne contient pas d'eau combinée.

On ne peut pas se servir des métaux, puisqu'ils forment des muriates neutres avec l'acide muriatique oxigéné. Les sulfures paroissoient devoir remplir notre objet; mais, au lieu d'acide muriatique, nous avons obtenu, en les mettant en contact avec du gaz muriatique oxigéné, la liqueur de soufre découverte par M. Thomson. Les sulfites de barite et de chaux ne nous ont pas donné des résultats plus satisfaisans;

quand ils étoient légèrement humectés, l'acide muriatique oxigéné étoit à la vérité décomposé; mais il se dégageoit beaucoup de gaz sulfureux: quand, au contraire, ils étoient parfaitement secs, il n'y avoit aucune action. Le phosphore ne sépare pas non plus l'oxigène du gaz muriatique oxigéné; il se combine directement avec lui, et forme la liqueur que nous avions découverte en distillant du phosphore avec du muriate de mercure.

Enfin nous avons tenté, comme dernier moyen, de décomposer le gaz muriatique oxigéné par du charbon calciné au plus violent feu de forge. Pour éviter les plus petites quantités d'eau, nous avons fait passer lentement le gaz dans un gros tube de verre, d'un mètre et demi de longueur, et rempli de muriate de chaux. Ce tube communiquoit avec un tube de porcelaine où le charbon étoit exposé à une température rouge. Les premières portions de gaz muriatique oxigéné ont été complètement converties en gaz muriatique ordinaire. cet effet a été peu-à-peu en diminuant, malgré une très-grande élévation de température, et bientôt le gaz a passé sans altération, mêlé seulement, vers la fin de l'expérience, d'un trente-troisième d'un gaz inflam-

mable, que nous avons cru être du gaz oxide de carbone. Ce résultat nous démontroit clairement que le gaz muriatique oxigéné n'est point décomposé par le carbone, et que le gaz muriatique que nous avions obtenu au commencement de l'opération, étoit dû à l'hydrogène du charbon qui s'étoit combiné avec l'oxigène de l'acide. En effet, en prenant du charbon ordinaire, sans le calciner, il s'est dégagé pendant longtems du gaz muriatique, même à une température peu élevée, et cet acide contenoit de l'eau, de même que celui provenant de la décomposition du muriate de soude par l'acide sulfurique. A mesure cependant que le charbon perdoit son hydrogène, la quantité d'acide muriatique alloit en diminuant, et enfin on n'a plus obtenu que du gaz muriatique oxigéné. La plombagine elle-même fait aussi passer ce gaz à l'état de gaz muriatique ordinaire, c'est-à-dire, contenant de l'eau; et puisque le charbon le plus fortement calciné, produit le même changement, il faut en conclure que c'est le gaz hydrogène contenu dans ces corps qui en est la vraie cause. Le gaz muriatique oxigéné peut donc être considéré comme l'agent le plus puissant que l'on connoisse pour dépouiller le

charbon de son hydrogène, puisqu'il en démontre encore, lors même que le charbon a été poussé au feu de forge le plus violent.

Nous avons dès-lors pensé que l'acide muriatique ne pouvoit pas exister sans eau à l'état de gaz, et que l'acide muriatique oxigéné ne pouvoit être décomposé que par les corps qui contiennent de l'hydrogène, où par ceux qui, comme les métaux, le soufre ou le phosphore, peuvent former des composés triples avec lui. De nouvelles expériences nous ont confirmés dans cette opinion. Nous avons trouvé que le gaz muriatique oxigéné sec n'étoit point décomposé par les gaz sulfureux, oxide d'azote, oxide de carbone, ni même par le gaz nitreux, pourvu qu'ils fussent aussi parfaitement secs; et qu'il étoit décomposé instantanément par ces mêmes gaz, au moyen de l'eau. Le gaz nitreux seul mêlé avec le gaz muriatique oxigéné, en a un peu altéré la couleur, et l'a fait passer au vert légèrement orangé; mais comme nous avions remarqué que plus ces deux gaz étoient secs et purs, moins le changement de couleur étoit marqué, nous ne doutons pas qu'on ne doive l'attribuer à un peu d'eau ou d'oxigène.

On sait, d'après M. Berthollet, que l'acide muriatique oxigéné liquide, est décomposé

par la lumière, et d'après M. Fourcroy, qu'il ne l'est pas à l'état de gaz, par cet agent, ni même par une température très-élevée. Ces faits prouvent manifestement que l'affinité de l'eau pour l'acide muriatique concourt à cette décomposition, et ils nous ont conduits à tenter la décomposition du gaz muriatique oxigéné par la chaleur et l'eau. Nous avons donc disposé un appareil de manière à pouvoir faire arriver dans un tube de porcelaine, exposé à une température rouge, du gaz muriatique oxigéné seul ou mêlé de vapeur d'eau bouillante. Dans le premier cas, le gaz n'a éprouvé aucune altération; mais aussitôt qu'on a fait arriver de la vapeur d'eau, on a obtenu du gaz oxigène et de l'acide muriatique. Il n'est pas nécessaire pour cette décomposition, que la chaleur soit très-élevée, car elle a encore lieu au-dessous de la température rouge.

L'affinité de l'acide muriatique pour l'eau est telle, qu'elle détermine la décomposition du gaz muriatique oxigéné par le gaz hydrogène, à une température peu élevée au-dessus de celle de l'eau bouillante. Si l'on fait un mélange de parties égales de ces deux gaz, et qu'on y plonge un morceau de fer chauffé dans le mer-

cure jusqu'à 150°, il y a une vive inflammation, et formation d'acide muriatique.

Ainsi, voilà un corps, le gaz muriatique oxigéné, qui n'est point décomposé par la lumière et la chaleur, et qui l'est au contraire très-facilement par l'une ou par l'autre au moyen de l'eau. En comparant l'action de ces deux fluides, on ne peut s'empêcher d'admettre qu'elle est identique, toutes les fois qu'elle s'exerce sur les corps inorganisés. M. Rumford avoit tiré la même conclusion de ses expériences sur la décomposition des dissolutions d'or et d'argent par le charbon, l'éther et les huiles, au moyen de la lumière et de la chaleur; mais la décomposition du gaz muriatique oxigéné qu'on n'avoit pu opérer par la chaleur paroissoit alors une objection très-puissante. Elle n'avoit point échappé à M. Berthollet dans sa Statique chimique, et il en avoit fait une autre qu'il avoit tirée de la différence d'action de la chaleur et de la lumière sur l'acide nitrique; cependant il n'en avoit pas moins considéré, en général, cette action comme identique, sur presque tous les autres corps. Nos expériences détruisent ces deux objections, et il ne peut rester aucun doute que la lumière n'agisse sur les corps inorganisés, de la même manière que la chaleur. Il suffit même pour con-

cevoir ses effets, d'admettre avec M. Rumford, qu'elle élève la température des molécules sur lesquelles elle agit, quoique celle de la substance dans laquelle peuvent se trouver ces molécules, ne reçoive qu'une foible augmentation.

La décomposition du gaz muriatique oxigéné par la lumière est successive, parce qu'elle dépend de son intensité. Cette observation nous a fait naître l'idée qu'il étoit possible que, dans un grand nombre de circonstances dans lesquelles les combinaisons ne se faisoient que lentement, cela provînt de ce qu'elles étoient opérées par un agent tel que la lumière, qui, dans un tems très-court, ne pouvoit produire que de très-petits effets, parce qu'il étoit en petite quantité, mais qui, en se renouvelant sans cesse, en produisoit de très-grands. Car il faut l'avouer, il seroit difficile de concevoir autrement l'action lente que deux gaz exercent mutuellement l'un sur l'autre, lorsque leur mélange est uniforme. Dès que leur combinaison ne se fait pas aussitôt qu'ils sont mêlés, et qu'elle s'opère ensuite lentement, ce n'est plus leur affinité mutuelle qui la détermine; elle est due à une cause étrangère, qui favorise cette affinité, telle que la lumière, la chaleur, et même l'électricité.

D'après ces conjectures, nous avons fait deux mélanges, d'environ ½ litre de gaz muriatique oxigéné et autant de gaz hydrogène, que nous savions n'agir que lentement l'un sur l'autre ; nous en avons mis un dans une obscurité parfaite, et nous avons exposé l'autre à la lumière du soleil qui ce jour-là étoit très-foible. Au bout de plusieurs jours, le premier mélange étoit coloré en vert, et paroissoit n'avoir subi aucune altération; le second au contraire, avoit été complètement décoloré en moins d'un quart d'heure, et étoit presque entièrement décomposé. Ne pouvant plus douter d'après ces expériences de l'influence de la lumière sur la combinaison des deux gaz, et jugeant par la rapidité avec laquelle elle s'étoit opérée, que si la lumière eût été beaucoup plus vive, elle se seroit opérée bien plus vîte encore, nous avons fait de nouveaux mélanges, soit de gaz hydrogène et de gaz muriatique oxigéné, soit de ce dernier et de gaz oléfiant, et nous les avons placés dans une obscurité parfaite, attendant quelques momens d'une lumière vive. Deux jours après avoir fait les mélanges, nous avons pu les exposer au soleil. A peine y ont-ils été exposés qu'ils se sont enflammés subitement avec une détonation des plus vives, et que les vases ont été réduits en

éclats et projetés très-loin. Nous étions très-heureusement prévenus contre ces expériences, et nous avions pris des précautions pour nous garantir de tout accident. Les gaz hydrogènes composés produiroient sans doute le même effet; mais le gaz oxide de carbone, placé dans les mêmes circonstances, ne fait éprouver aucune altération au gaz muriatique oxigéné; nouvelle preuve qu'il ne contient pas d'hydrogène.

Il est donc évident par ces expériences, que c'est la lumière qui opère la décomposition du gaz muriatique oxigéné, lorsqu'il est en contact avec le gaz hydrogène ou avec des gaz hydrogènes composés. Il est probable au moins, que dans tous les cas d'action lente et successive entre des corps parfaitement mélangés, la lumière a une influence très-marquée, qui s'étend sans doute aussi à la décomposition des matières animales et végétales livrées à elles-mêmes. L'action de la lumière sur les matières colorantes seroit sans doute la même que celle d'une chaleur de 150 à 200°, et il seroit intéressant de s'en assurer (1).

Il est très-possible encore que la lumière n'agisse

(1) Nous avons reconnu depuis la lecture de ce Mémoire, que c'est effectivement ainsi que la lumière agit sur les matières colorantes.

que comme la chaleur sur les végétaux, mais avec cette grande différence cependant, que la chaleur éleveroit indifféremment la température de toutes les parties qui composent le végétal, au lieu que la lumière en agissant sur quelques parties, plutôt que sur d'autres, de même que sur l'acide muriatique oxigéné liquide, produit une inégalité de température très-favorable sans doute au jeu des forces organiques. Ce qui tendroit à le prouver, c'est que dans les plantes il n'y a que la substance verte qui décompose l'acide carbonique. C'est un nouveau point de vue sous lequel on n'a encore considéré que foiblement les affinités chimiques, et l'on doit s'attendre à des résultats importans, en comparant l'action des corps placés dans l'obscurité, à celle qu'ils exercent au contact de la lumière.

Les expériences que nous avons rapportées jusqu'à présent doivent donner de la constitution du gaz muriatique oxigéné une idée toute différente de celle qu'on s'en étoit formée. On l'avoit regardé comme le corps le plus facile à décomposer, et l'on voit, au contraire, qu'il résiste à l'action des agens les plus énergiques, et qu'on ne peut en retirer l'acide muriatique à l'état de gaz qu'au moyen de l'eau ou de l'hydrogène.

Nous avions reconnu précédemment qu'on ne pouvoit point décomposer les muriates secs par l'acide boracique vitreux; mais voyant par nos expériences que l'acide muriatique ne pouvoit être obtenu à l'état gazeux, qu'au moyen de l'eau, nous avons repris ces décompositions en faisant intervenir l'action de ce liquide, et nous les avons opérées très-facilement.

Nous avons d'abord mêlé du charbon ordinaire avec du muriate d'argent fondu, et nous les avons exposés à la chaleur dans un tube de verre fermé par un bout. Avant que le tube fût rouge il s'est dégagé d'abondantes vapeurs de gaz muriatique, et l'argent s'est trouvé réduit. Nous avons alors calciné du charbon au plus violent feu de forge que nous ayons pu produire, et nous en avons mis dix grammes dans une cornue de porcelaine, avec le double de muriate d'argent fondu. Lorsque la cornue a été rouge, nous avons obtenu un peu d'acide muriatique et de gaz inflammable brûlant en bleu; mais quoique nous ayons augmenté le feu jusqu'au point de faire affaisser la cornue, il n'y a eu que 3 grammes de muriate d'argent décomposés; car tout l'acide recueilli et précipité n'a produit que cette quantité de muriate, et nous avons trouvé à-peu-près le reste dans

la cornue. La plombagine fortement calcinée nous a donné des résultats semblables. La décomposition du muriate d'argent par le charbon et la plombagine poussés au plus grand feu, ayant été incomplète, tandis que le charbon ordinaire, qui retient beaucoup d'hydrogène, l'opère si complètement, il faut conclure que c'est à l'hydrogène retenu par le charbon et la plombagine, à la plus haute température, qu'il faut attribuer le gaz muriatique que nous avons obtenu, et que le carbone pur ne pourroit point décomposer le muriate d'argent. Le muriate de mercure se comporte comme ce dernier; mais sa volatilité ne permet pas de l'exposer avec le charbon à des températures aussi élevées.

Enfin, voyant par ces résultats que l'acide muriatique ne se dégageoit que lorsqu'il pouvoit se former de l'eau nécessaire à sa constitution gazeuse, nous avons mis du muriate d'argent fondu et du charbon fortement calciné dans un tube de verre luté et communiquant avec une cornue dans laquelle étoit de l'eau. La chaleur ayant été portée jusqu'au rouge, le sel n'a pas été décomposé pendant qu'on n'a point fait passer de vapeur; mais à l'instant que l'eau est entrée en ébullition, le gaz muriatique s'est dégagé très-abondamment, et la

décomposition du muriate à été complète en peu de tems. En ne mettant que la quantité de charbon nécessaire pour réduire l'oxide, l'argent se rassemble très-bien, et nous ne doutons pas, à cause de la grande facilité avec laquelle se fait l'opération, qu'on ne puisse employer ce moyen en grand, dans le traitement des mines du muriate d'argent. Ce sel se décompose même sans le secours du charbon, au moyen de l'eau, mais alors l'oxide se combine avec le verre et le colore en jaune. L'acide boracique vitreux ne décompose ni le muriate d'argent fondu, ni celui de barite, ni celui de soude ; tandis que si, à une température rouge, on fait passer de la vapeur d'eau sur un mélange d'un de ces sels et d'acide boracique, le gaz muriatique se dégage très-abondamment, et il se forme des borates.

Ces expériences prouvant que l'eau contribue très-puissamment au dégagement de l'acide muriatique, nous n'avons plus douté qu'il ne fût possible de décomposer le muriate de soude par l'eau, en aidant son action de celle d'un corps qui pût s'unir à la soude. Nous avons donc fait un mélange de deux parties de sable blanc et une de sel, et nous l'avons exposé à une température rouge dans

un tube de porcelaine. Dans cette circonstance le sel n'a pas été décomposé, mais en faisant passer dans le tube un courant de vapeur, l'acide s'est dégagé à l'instant en fumées épaisses et très-piquantes, et il est resté dans le tube une fritte vitreuse de soude et de silice. L'alumine donne des résultats semblables à ceux de la silice; quand elle est parfaitement sèche elle ne décompose pas le sel, mais au moyen de l'eau, elle dégage facilement l'acide muriatique. Ces expériences promettent d'heureuses applications, puisque en donnant une idée précise de la constitution du gaz muriatique, elles indiquent les moyens qu'il faut employer pour décomposer directement le muriate de soude.

En recherchant quelles étoient les bases que l'on peut donner à la soude pour la séparer du sel au moyen de l'eau, nous avions d'abord pensé que l'acide carbonique rempliroit notre objet, parce que le sous-carbonate de soude ne se décompose pas par la chaleur; mais nous avons été très-peu satisfaits des résultats que nous avons obtenus. Nous avons, en effet, reconnu que non-seulement le sous-carbonate de soude, mais encore le carbonate de barite qui ne peut être décomposé par la chaleur seule, le sont l'un et l'autre au moyen de l'eau. Celui de chaux est dans le

même cas que les précédens; car il perd son acide plus facilement par la chaleur lorsqu'on fait concourir l'action de l'eau. On connoissoit plusieurs de ces faits, mais on n'avoit aucune idée nette de la manière dont ils étoient produits, puisqu'on supposoit même que les gaz pouvoient produire les mêmes effets que la vapeur d'eau.

On ne peut pas, de même que pour l'acide muriatique, expliquer le dégagement de l'acide carbonique par l'eau, en disant que ce liquide est nécessaire à sa constitution gazeuse; car le gaz carbonique ne renferme pas d'eau, et il peut très-bien se dégager par la chaleur seule de quelques combinaisons sèches, telles que les carbonates de chaux et de plomb; il faut par conséquent que ce soit l'affinité de l'eau pour les bases qui favorise le dégagement de l'acide carbonique.

Cette action de l'eau pour les acides ou pour les bases est donc beaucoup plus puissante qu'on ne l'avoit cru jusqu'à présent. C'est elle qui détermine la formation de l'acide sulfurique, par l'acide sulfureux et le gaz oxigène, ou le gaz nitreux, et celle de l'acide nitrique par ce dernier gaz et l'oxigène, comme l'a fait voir M. Humboldt. C'est elle encore qui

favorise la décomposition du nitrate de potasse au moyen de l'argile ; aussi sait-on très-bien dans les ateliers où l'on fait en grand cette décomposition, que pour obtenir beaucoup d'acide, il faut employer des argiles très-humides : lorsqu'elles sont trop sèches on n'en obtient que très-peu ; il est, à la vérité, beaucoup plus concentré, mais il revient alors à un prix trop élevé. Il en est de même de la décomposition du muriate de soude par l'argile, elle n'a lieu qu'au moyen de l'eau qu'elle renferme, et elle s'arrête aussitôt que celle-ci est toute évaporée. Si l'on parvient à décomposer quelques muriates terreux par la chaleur, ce n'est encore que parce qu'ils renferment de l'eau. Ainsi dans quelques circonstances qu'on cherche à obtenir le gaz muriatique, on ne peut y parvenir qu'au moyen de l'eau. Plusieurs autres acides, tels que l'acide sulfurique et l'acide nitrique, ne peuvent exister sans eau dans leur plus grand état de concentration, et elle paroît être le lien qui réunit leurs élémens ; mais elle joue un rôle beaucoup plus important dans l'acide muriatique. Le gaz muriatique oxigéné n'est pas, en effet, décomposé par le charbon, et on pourroit, d'après ce fait et ceux qui sont rapportés dans ce Mémoire,

supposer que ce gaz est un corps simple. Les phénomènes qu'il présente s'expliquent assez bien dans cette hypothèse; nous ne chercherons point cependant à la défendre, parce qu'il nous semble qu'ils s'expliquent encore mieux en regardant l'acide muriatique oxigéné comme un corps composé.

RECHERCHES

Sur la respiration des poissons.

PAR MM. PROVENÇAL et HUMBOLDT.

LA respiration des animaux qui vivent habituellement sous l'eau, appartient aux problèmes les plus intéressans de la physiologie. On a reconnu l'appareil respiratoire, désigné sous le nom de branchies, non-seulement dans les animaux vertébrés, mais encore dans les mollusques céphalopodes et acéphales, dans les gastéropodes à coquilles, dans plusieurs crustacés (les écrevisses, les homars, et les mantes de mer), dans quelques vers à sang rouge (les néréides, les serpules, les sabelles). Il paroît même, d'après les recherches de M. Cuvier, que les petits tubes charnus que l'on voit sortir sous l'eau, en forme de houppe, autour des épines des astéries, servent à pomper l'eau, et qu'ils font partie des organes

de la respiration des zoophytes échinodermes. Les jeunes reptiles batraciens, avant leur métamorphose, respirent par des branchies libres qui ne sont pas persistantes. Dans la famille des urodèles, on trouve deux genres, la sirène bipède et le protée qui, en vrais amphibies, sont pendant toute leur vie munis à la fois de branchies et de poumons.

Des huit classes d'animaux à vertèbres et d'animaux invertébrés dans lesquels les anatomistes ont reconnu des vaisseaux, il y en a, par conséquent, six qui ont des appareils respiratoires, propres à mettre l'eau en contact avec le sang veineux. Si, d'un côté, les animaux dont le volume est le plus considérable, les quadrupèdes pachydermes et les mammifères cétacés, sont *aériens* et respirent par des poumons; d'un autre côté, les animaux qui respirent par l'intermède de l'eau, sont les plus nombreux et sur-tout les plus variés, soit dans leur forme extérieure, soit dans le type de leur organisation interne.

Plus grand est le rôle que jouent dans l'économie de la nature les animaux aquatiques dépourvus de poumons, et plus il est important d'examiner avec soin, quel est le mode d'action chimique qu'exerce l'eau sur le sang

veineux dans les branchies des poissons, des mollusques, des vers marins et des crustacés astacoïdes.

Depuis que Boyle et Mairan ont reconnu la dissolution de l'air dans l'eau, les physiologistes ont considéré cet air dissous, comme l'agent principal dans la respiration des poissons. Cette opinion a été générale jusqu'à l'époque de la grande découverte de la décomposition de l'eau. Dès-lors plusieurs naturalistes ont avancé que les branchies avoient la faculté de séparer les deux principes constituans de ce liquide. L'abondance de matière huileuse et adipeuse trouvée dans quelques familles de poissons, leur a même paru une preuve directe de la décomposition de l'eau dans l'acte de la respiration. D'autres physiciens ont cru que les poissons munis à la fois de branchies et de vessies natatoires, respiroient d'une double manière, en décomposant l'eau dans les branchies et en s'appropriant l'air dissous dans l'eau par la voie du système vasculaire, dont les dernières ramifications s'épanouissent sur la vessie aérienne.

Les expériences de Priestley et de Spallanzani ont affoibli ces hypothèses fondées sur l'idée d'une décomposition de l'eau dans les organes respiratoires. Le travail du célèbre

physicien italien est le plus étendu que l'on ait, jusqu'à ce jour, sur cet objet important. Spallanzani observa que les poissons, exposés à l'air, absorbent de l'oxigène et produisent de l'acide carbonique. Il trouva qu'une couche de gaz oxigène placée sur la surface de l'eau, dans laquelle vivoient des tanches, diminua sensiblement en volume ; que les poissons meurent après quelques heures, si l'eau n'est pas en contact avec l'air extérieur, et que de l'air atmosphérique placé au-dessus d'un petit volume d'eau de rivière reposant sur du mercure, et contenant des poissons vivans, est peu-à-peu dépourvu de son oxigène. Il remarqua aussi qu'une tanche, renfermée dans un flacon plein d'eau distillée, périt au bout de dix-huit heures, tandis qu'une autre, renfermée dans un flacon rempli d'eau commune, n'expira qu'après trente heures. Il conclut de ces expériences faites dans l'eau de chaux, que les tanches produisent de l'acide carbonique, non-seulement par l'action de leurs branchies, mais par toute la surface de leur corps (1).

Dans le cours de ce travail sur la respiration

---

(1) *Rapport de l'air avec les être organisés*, par Jean Senebier, *tom.* I, *pag.* 130 — 187.

des poissons, Spallanzani ne retira jamais, par l'ébullition, l'air contenu dans l'eau, sur laquelle les branchies avoient agi. Il ne put, par conséquent, pas examiner le changement que ce mélange gazeux avoit éprouvé. Il n'aborda pas cette question importante, savoir, si les poissons, outre l'oxigène, absorbent aussi de l'azote dissous dans l'eau.

M. Sylvestre a fait plusieurs expériences qui tendent à prouver que les poissons respirent l'air contenu dans l'eau, et qu'ils viennent, lorsqu'ils le peuvent, respirer l'air atmosphérique à sa surface. Les résultats de ces dernières expériences sont consignés dans le premier volume du Bulletin de la Société philomatique, pag. 17, et dans les Leçons d'anatomie comparée de Cuvier. M. Sylvestre a observé que des poissons vivent très-peu de tems dans des récipiens entièrement pleins d'eau, plus longtems lorsqu'une couche d'air atmosphérique couvre l'eau, encore plus longtems lorsque l'air atmosphérique est remplacé par du gaz oxigène. Il a reconnu, que l'eau dans laquelle les poissons avoient respiré, contenoit beaucoup moins d'air que la même eau qui n'avoit pas servi à cet usage, et que les poissons périssent au bout de très-peu de tems, si,

par un diaphragme placé très-près de la surface de l'eau, on les empêche d'y venir prendre l'air atmosphérique.

Les observations que nous venons de rapporter, sur-tout le travail étendu de Spallanzani, n'ont pas laissé de répandre du jour sur la respiration des animaux munis de branchies. Il restoit cependant un grand nombre de questions importantes à résoudre. Le savant physicien de Pavie avoit fait ses recherches à une époque où l'on ne connoissoit pas, à sept centièmes près, la quantité d'oxigène contenue dans l'atmosphère; il ignoroit les moyens d'évaluer de très-petites quantités d'hydrogène dans l'azote, et d'azote dans l'hydrogène; il employa une méthode eudiométrique très-imparfaite; il ne tenta pas d'examiner la nature de l'air contenu dans l'eau qui renferme des poissons vivans; il ne put déterminer rigoureusement les changemens de proportions que subissent, par l'action vitale des branchies, des mélanges gazeux d'azote et d'oxigène ou d'azote, d'oxigène et d'hydrogène absorbés par de l'eau distillée.

Ces considérations nous ont engagés, M. Provençal et moi, à nous livrer à des recherches sur la respiration des poissons et sur la vessie

natatoire qui est contenue dans leur cavité abdominale. Nous ne nous sommes pas flattés de l'espoir de faire des découvertes importantes sur des objets qui ont déja fixé l'attention de plusieurs physiciens, mais nous avons pensé que notre travail seroit utile aux progrès de la physiologie, lors même que nous ne parviendrions qu'à un petit nombre de résultats certains, liés entre eux et fondés sur les méthodes que présente l'état actuel de la chimie pneumatique. Nous nous sommes occupés de ces recherches, pendant l'espace de sept mois. Mais les expériences qui nous restent à faire, n'étant point encore terminées, nous ne pouvons pas rédiger notre travail en entier. Nous nous bornons, par conséquent, à réunir dans ce Mémoire les faits principaux que nous croyons suffisamment éclaircis.

Nous considérerons d'abord les poissons dans leur état naturel, respirant dans l'eau de rivière; nous examinerons l'action des branchies sur l'eau ambiante, imprégnée d'oxigène et d'azote, d'acide carbonique ou d'un mélange d'hydrogène et d'oxigène; nous traiterons dans la suite des changemens que produisent les poissons sur différens fluides aériformes dans lesquels on les plonge; nous rapporterons à la fin de ce

Mémoire quelques expériences chimiques et physiologiques, tentées sur l'organe que les naturalistes désignent sous le nom de vessie natatoire, organe dont l'usage est très-problématique.

L'exactitude d'un travail sur la respiration dépend en grande partie de l'exactitude des méthodes eudiométriques employées pour reconnoître la nature des mélanges gazeux, soumis à l'action pulmonaire. Pour éviter des détails minutieux, et pour ne pas répéter le type uniforme des calculs eudiométriques, nous observerons ici que toutes nos expériences ont été faites dans l'eudiomètre de Volta, en suivant la méthode et les règles prescrites dans le Mémoire (1) qu'un de nous a publié conjointement avec M. Gay-Lussac. Chaque expérience a été répétée trois fois, on n'a regardé comme exactes que celles dont les écarts n'excédoient pas cinq ou six millièmes. On n'a jamais négligé d'évaluer la petite quantité d'oxigène qui se trouve accidentellement dans le gaz hydrogène, employé pour l'analyse de l'air. On a aussi déterminé rigoureusement l'azote contenu dans ce même gaz employé, chaque fois qu'il s'agissoit de découvrir de l'hydrogène dans un mélange d'azote

(1) *Journal de physique*, tom. 60, pag. 145.

et d'oxigène. Ce n'est que vers la fin de notre travail, que nous avons souvent analysé les gaz obtenus, par deux méthodes différentes, savoir par le gaz hydrogène, et par le gaz nitreux. Ce dernier a été employé, d'après le procédé eudiométrique indiqué récemment par M. Gay-Lussac (1), procédé qui réunit l'exactitude à la plus grande simplicité, et par lequel on reconnoît la quantité d'oxigène, contenue dans un mélange gazeux, presque aussi promptement que l'on en détermine la température.

Pour apprécier les changemens que les poissons produisent, par leur respiration, sur l'eau dans laquelle ils sont plongés, il a été indispensable d'évaluer plus exactement qu'on ne l'a fait jusqu'ici, la quantité et la nature de l'air contenu dans un volume donné d'eau de rivière. Sans cette évaluation, il auroit été impossible d'apprécier l'effet qui doit être attribué à l'action vitale des organes respiratoires des poissons.

On a mesuré, par le poids de l'eau distillée, la capacité de trois ballons de différente grandeur. Le premier *A* contenoit 2582 grammes,

---

(1) *Mémoire d'Arcueil*, tom. 2, pag. 235.

le second *B* 2378 gr., le troisième *C* 857 gr. L'air retiré par l'ébullition a été constamment mesuré dans un tube gradué, dont 300 divisions représentent un poids d'eau distillée de 40,730 gr. Ces déterminations ont été faites, au moyen d'une balance de Fortin, à une température de 10° centigrades. Or, en exprimant les volumes en centimètres cubes, on trouve par dix expériences réunies dans le tableau suivant, que l'eau de la Seine contient 0,0275, ou un peu moins d'un trente-sixième de son volume en air dissous. L'accord qu'offrent ces expériences est si remarquable que, dans les trois mois de février, de mars et d'avril, les plus grands écarts n'ont pas excédé deux millièmes du volume total de l'eau.

Ballons.	Volume exprimé en centimètres cubes. Eau employée.	Air obtenu.	Volume d'air contenu dans 100 parties d'eau de rivière.	Oxigène contenu dans l'air retiré de l'eau.
A	2582,70	72,65	0,0281	0,309
A	2582,70	69,72	0,0270	0,313
B	2378,22	64,59	0,0272	0,314
B	2378,22	66,13	0,0279	0,311
B	2378,22	62,94	0,0264	0,311
C	857,62	23,88	0,0278	0,309
B	2378,22	65,86	0,0277	0,307
A	2582,70	74,21	0,0287	0,306
B	2378,22	63,26	0,0266	0,311
B	2378,22	67,26	0,0283	0,314

En retirant l'air de l'eau par l'ébullition, il faut faire passer les vapeurs ou à travers du mercure ou à travers de l'eau distillée récemment bouillie. Car en remplissant d'eau aérée la cloche dans laquelle on reçoit l'air, les vapeurs qui se dégagent privent cette dernière eau d'une partie de son air dissous, de sorte que, dans ce cas, on obtient plus d'air et un air moins

riche en oxigène, que celui que fournit réellement le volume d'eau contenu dans le ballon.

Il faut aussi éviter que l'eau qui se condense dans la cloche remplie de mercure, n'absorbe pas de nouveau une partie de l'air dégagé. On pourroit être tenté de laisser l'air, pendant plusieurs jours, en contact avec la couche d'eau qui repose sur le mercure. On pourroit croire que cette eau reprend exactement la même quantité d'air qu'elle a donnée; et qu'en défalquant le volume de cette eau, fournie par les vapeurs condensées du volume total du ballon, on obtiendroit, pour résidu, l'air appartenant au volume de l'eau resté dans le ballon. Mais cette supposition n'est point exacte. L'eau privée d'air ne reprend le mélange gazeux dont on vient de la priver, que lorsque sa surface est baignée par un courant d'air atmosphérique qui se renouvelle à chaque instant. Elle ne se chargera (et l'expérience directe nous l'a prouvé) ni du même volume d'air, ni d'un air qui a les mêmes proportions d'oxigène et d'azote, si l'absorption se fait sous une cloche sans contact de l'air atmosphérique libre. La nature du mélange gazeux que contiennent les eaux est modifiée par les plus légers changemens du fluide aériforme ambiant. C'est cette

circonstance qui rend impraticable une méthode proposée par quelques chimistes, savoir celle de déterminer la quantité d'air contenue dans l'eau, en observant dans des vases fermés la diminution de volume qu'éprouve l'air atmosphérique mis en contact avec de l'eau récemment distillée. Dans ce procédé, d'après les calculs de M. Dalton, l'eau ne reprend que 0,019 de son volume total (1).

La nature de l'air contenu dans l'eau de nos rivières, est aussi constante que la proportion des élémens qui constituent l'air atmosphérique. Aussi ces deux phénomènes sont dépendans l'un de l'autre, et si la quantité d'oxigène contenue dans l'air atmosphérique, éprouvoit des changemens de quelques millièmes, la pureté de l'air dissous dans l'eau seroit fonction de la *pureté moyenne* de l'atmosphère, à-peu-près comme la température des lieux souterrains, celle des eaux des puits, et dans la région équinoxiale, la température de la mer dépendent de la température moyenne appartenant à telle ou telle latitude. Dans toutes nos expériences, pendant l'espace de plusieurs mois, par des tems secs ou pendant la fonte des

(1) Systême de chimie de Thomson, tom. V, pag. 421.

neiges et des glaces, l'air retiré par l'ébullition de l'eau de Seine n'a varié que de 0,309 à 0,314 d'oxigène. Ces résultats sont conformes aux expériences que nous avons faites M. Gay-Lussac et moi, sur la pureté de l'air contenu dans l'eau distillée, dans la glace, dans l'eau de pluie et dans la neige fondue. On pourroit être surpris au premier abord de la quantité d'acide carbonique retirée de l'eau de rivière. Elle va souvent jusqu'à 0,06, quelquefois jusqu'à onze centièmes du volume de l'air retiré; mais cet air n'étant qu'un trente-sixième du volume de l'eau, l'acide carbonique n'est au plus qu'un trois-centième de ce dernier volume. Il provient sans doute, moins de la décomposition de quelques atômes de carbonate de chaux et de magnésie, que de la décomposition de la matière extractive, qui s'annonce sur-tout par l'écume que l'on observe pendant la distillation, dans l'eau qui passe avec l'air. Cette matière extractive et mucilagineuse, due aux détritus des corps organisés, joue peut-être un rôle important dans l'économie des poissons qui paroissent vivre sans nourriture dans l'eau des rivières ou dans celle de l'océan.

Ayant déterminé la quantité et la nature de l'air contenu dans un volume d'eau connu, il

nous a été facile de trouver par une voie directe les changemens que les poissons produisent dans le mélange gazeux dissous dans l'eau de rivière. Nous avons rempli de cette eau des cloches, dans lesquelles étoient renfermés des poissons. Nous avons choisi les individus les plus vigoureux. On a eu soin de ne pas les laisser périr dans les cloches de peur qu'ils n'agissent sur l'eau, après leur mort bien autrement qu'ils n'agissoient pendant leur vie. L'eau qui remplissoit entièrement les cloches a été préservé du contact de l'air extérieur par une couche de mercure. Le mercure n'a généralement pas touché le corps des tanches. D'ailleurs, ces animaux en introduisent dans leur bouche de petites quantités, sans en éprouver aucun effet nuisible. Des expériences directes nous ont prouvé que les poissons vivent pendant huit à dix heures, reposant sur du mercure et ayant les branchies à demi plongées dans ce métal.

On a laissé agir les poissons sur l'eau pendant plusieurs heures. Quelquefois on a placé jusqu'à sept tanches ensemble sous des cloches très-petites. On les a retirées quand elles donnoient des marques de souffrances qui faisoient craindre l'approche de la mort. L'eau

dans laquelle les poissons avoient respiré, a été tout de suite renfermée dans des ballons pour en retirer l'air. Nous avons évité en transvasant cette eau, autant que possible, le contact de l'air extérieur, quoique nous nous fussions assurés par des expériences qui seront détaillées plus bas, que l'eau ne reprend que très-lentement l'oxigène que les poissons lui ont enlevé.

La nature du mélange gazeux retiré par l'ébullition de l'eau mise en expérience, dépend naturellement du volume des cloches, du nombre des poissons qui y ont respiré, du degré de leur force vitale et de la durée du contact de leurs branchies avec l'eau. Une seule tanche placée dans un volume d'eau de près de 2400 centimètres cubes, a pris en dix-sept heures tout l'oxigène dissous, moins deux centièmes, du volume de l'air retiré. Dans d'autres expériences, cet air a été réduit à sept, à neuf ou treize centièmes d'oxigène. Nous avons réuni dans un tableau les résultats d'une partie de nos expériences.

La première colonne de ce tableau indique la quantité d'oxigène, d'azote et d'acide carbonique trouvée dans un volume d'eau de rivière, égal à celui dans lequel les poissons ont respiré.

La seconde colonne représente les résultats

de l'analyse de l'air retiré par l'ébullition de l'eau qui a été mise en contact avec les poissons.

La troisième colonne donne la différence du volume d'air contenu dans l'eau de rivière, avant que les poissons y aient été placés, et du volume d'air retiré de cette eau, après qu'elle a été soumise à l'action des organes respiratoires des tanches.

La quatrième et la cinquième colonne indiquent l'oxigène et l'azote que les poissons ont absorbés, et l'acide carbonique qu'ils ont produit.

La sixième et la septième colonne contiennent les proportions qui résultent de chaque expérience entre les quantités d'oxigène et d'azote absorbés, et d'acide carbonique produit par l'acte de la respiration des poissons.

La quantité d'air que l'on retire par l'ébullition de l'eau dans laquelle les poissons ont vécu, ne sert pas à mesurer l'action plus ou moins grande que ces animaux ont exercée sur le liquide ambiant. L'intensité de cette action vitale n'est pas en raison inverse du volume de l'air qui reste dissous dans l'eau. Si l'azote n'étoit pas absorbé par les poissons, et si l'oxigène disparu étoit représenté par l'acide carbonique produit, on retireroit par l'ébullition exactement la même quantité d'air de l'eau de rivière pure, et

de celle dans laquelle les poissons ont été renfermés. Mais nous verrons bientôt que l'absorption de l'oxigène et de l'azote n'est masquée qu'en partie, et très-foiblement par l'acide carbonique qu'expirent les poissons.

Pour ne point fatiguer le lecteur par le détail d'un grand nombre de calculs uniformes, je me bornerai à exposer dans un seul exemple la marche que nous avons constamment suivie. Le 7 mars, on a placé sept tanches sous une cloche remplie d'eau de rivière. La cloche contenoit plus de 4000 centimètres cubes. Les poissons y ont respiré pendant huit heures et demie. On a rempli de cette eau, sur laquelle les poissons avoient agi, un ballon dont le volume étoit de 2582 centimètres cubes. L'air retiré par l'ébullition et mesuré à la température de dix degrés centigrades, a été de 453 parties. Un volume d'eau de rivière pure auroit fourni 524 parties d'air, ou 71 parties de plus que l'eau qui avoit servi aux poissons. Les 453 parties lavées avec de l'eau de chaux, ont été réduites à 300, ce qui a indiqué 153 parties d'acide carbonique. On a déterminé l'oxigène du résidu de l'air par l'eudiomètre à gaz hydrogène et par le gaz nitreux dans l'appareil de M. Gay-Lussac. Trois expériences ont donné les résultats suivans :

0,036 }
0,037 } oxigène.
0,031 }

Les 453 parties d'air retiré de l'eau qui a été en contact avec les organes respiratoires des poissons, contenoient par conséquent

10,5 oxigène.
289,5 azote.
153,0 acide carbonique.

Or, nos expériences antérieures nous avoient appris qu'un volume d'eau de Seine pure de 2582 centimètres cubes contient en gaz dissous:

155,9 oxigène.
347,1 azote.
21,0 acide carbonique.

524,0

Par conséquent les sept tanches ont absorbé en huit heures de tems 145,4 d'oxigène, 57,6 d'azote, et elles ont produit, dans le même espace de tems, 132 d'acide carbonique. Il en résulte que par la respiration des poissons soumis à cette expérience, le volume de l'oxigène absorbé excédoit seulement de deux tiers le volume de l'azote disparu et que plus d'un huitième du premier n'avoit pas été converti en acide carbonique. L'oxigène absorbé étoit à l'azote absorbé = 100 : 40., et a l'acide carbonique produit = 100 : 91.

Nature des gaz.	Air avant l'expérience.	Air après l'expérience.	Différence.	Les poissons ont Absorbé.	Produit.	Oxigène absorbé à l'azote absorbé.	Oxigène absorbé à l'ac. carbon. produit.	REMARQUES.
Total........	175,0	135,1	39,9					Le 28 février. Tr tanches pendant heures 15 min de tems. Ballon
Oxigène......	52,1	5,6	......	46,5	......	100:43		
Azote	115,9	95,8	......	20,1	......			
Acide carbon..	7,0	33,7	......	......	26,7	......	100:57	
Total........	524,0	404,4	119,6					Le 3 mars. 7 tanch pendant 6 heu de tems. Ballon A
Oxigène......	155,9	44,0	......	111,9	......	100:87		
Azote	347,1	249,5	......	97,6	......			
Acide carbon..	21,0	110,9	......	......	89,9	......	100:80	
Total,.......	524,0	453,0	71,0					Le 7 mars. 7 tanch pendant 8 heures de tems. Ballon A
Oxigène......	155,9	10,5	......	145,4	......	100:40		
Azote	347,1	289,5	......	57,6	......			
Acide carbon..	21,0	153,0	......	......	132,0	......	100,91	
Total........	483,0	345,5	137,5					Le 11 mars. 1 tanch pendant 17 heu de tems. Ballon B
Oxigène......	143,7	4,2	......	139,5	......	100:19		
Azote........	320,0	294,1	......	25,9	......			
Acide carbon..	19,3	47,2	......	......	27,9	......	100:20	
Total........	483 0	408,0	75,0					Le 24 févr. 3 tanch pendant 7 heures Ballon *B*.
Oxigène......	143,7	62 6	......	81,1	......	100:43		
Azote........	320,0	285,4	......	34,6	......			
Acide carbon..	19,3	60,0	......	......	40,7	......	100:50	
Total........	483,0	398,6	84,4					Le 14 févr. 3 tanch pendant 5 heures tems. Ballon *B*.
Oxigène......	143,7	40,0	......	103,7	......	100:71		
Azote	320,0	246,6	......	73,4	......			
Acide carbon..	19,3	112,0	......	......	92,7	......	100:89	
Total........	483,0	372,5	110,5					Le 20 févr. 2 tanch pendant 7 heu Ballon *B*.
Oxigène......	143,7	37,8	......	105,9	......	100:63		
Azote........	320,0	252,9	......	67,1	......			
Acide carbon..	19,3	81,8	......	......	62,5	......	100:59	

Malgré les différences apparentes que présentent les nombres réunis dans le tableau précédent, toutes nos expériences conduisent aux mêmes résultats généraux. Les poissons qui habitent les rivières se trouvent, sous le rapport de l'oxigène contenu dans le liquide ambiant, dans la même situation qu'un animal respirant dans un mélange gazeux, qui contient moins d'un centième d'oxigène. Car l'air dissous dans l'eau, ne s'élève qu'à $\frac{27}{1000}$ du volume de ce liquide, et $\frac{31}{100}$ de l'air dissous, sont de l'oxigène pur. La foible condensation de l'oxigène contenu dans l'eau qui traverse les feuillets des branchies, pourroit faire supposer peu d'énergie dans les organes respiratoires des poissons; on pourroit regarder la respiration de ces animaux comme peu importante pour la conservation de leur vie. Mais un très-grand nombre de phénomènes prouve, au contraire, que les poissons souffrent par la moindre suspension de leur respiration. Ils donnent des marques sensibles de malaise et d'angoisses, lorsqu'ils se trouvent plusieurs enfermés dans un volume d'eau peu considérable, et privé du contact de l'air extérieur. Ces souffrances semblent dues, bien plus à la diminution rapide qu'éprouve l'oxigène dissous, qu'à l'acide car-

bonique produit. Sans doute ce dernier acide, (comme nous le prouverons plus bas) agit fortement sur le système nerveux des poissons, soit qu'ils le respirent à l'état élastique, soit que leurs branchies touchent l'eau chargée d'acide carbonique. Mais ces effets funestes ne sont bien marqués, que lorsque l'eau contient plus d'un huitième de son volume en acide carbonique. Or un grand nombre de poissons que l'on renferme sous des cloches étroites remplies d'eau et sans contact avec l'air, ne donnent à cette eau tout au plus qu'un centième de son volume d'acide carbonique. Le plus souvent le dégagement de cet acide est bien au-dessous de la quantité que nous venons d'indiquer. Une tanche, par exemple, a été retirée d'un volume d'eau de 2400 centimètres cubes, la quantité d'acide carbonique dont cette eau se trouvoit chargée à la fin de l'expérience, ne s'élevoit pas à deux millièmes du volume total. Par conséquent, l'état asthénique ne pouvoit être attribué qu'à la petite quantité d'oxigène qui étoit restée dissoute dans l'eau. En effet, cette quantité n'étoit qu'un cinq-millième du volume total du liquide, et nous avons vu respirer des poissons dans des eaux dans lesquelles la densité de l'oxigène dissous étoit moindre

encore. Ils s'y trouvoient dans un état de langueur extrême, mais le mouvement régulier de leurs opercules et de leur membrane branchyostége annonçoit que malgré leur foiblesse, ils savoient encore soustraire de l'oxigène à l'eau. Alors ce dernier liquide pouvoit être comparé à une atmosphère qui ne contiendroit que 0,0002 d'oxigène. Cette considération prouve sans doute l'admirable perfection des organes respiratoires des poissons. C'est par les nombreuses ramifications de l'artère pulmonaire que leur sang entre dans le contact le plus intime avec l'eau, qui, par le jeu des muscles, est chassée à travers les feuillets des branchies.

Nous citerons une expérience qui, plus que toute autre, paroît prouver que les poissons souffrent dans l'eau où ils ont respiré longtems, bien moins par l'accumulation de l'acide carbonique produit, que par le manque d'oxigène nécessaire aux fonctions animales. Spallanzani avoit seulement observé que des tanches mises dans des flacons renversés et pleins d'eau distillée périssent dans un espace de tems, qui est d'un tiers plus court que celui dans lequel elles se trouvent suffoquées dans de l'eau commune ou aérée. Dans ses expériences, les poissons vécurent jusqu'à dix-huit heures

dans de l'eau bouillie. Mais il paroît que ce célèbre physicien n'a pas employé assez de précaution pour priver l'eau de tout l'air qu'elle contenoit.

Ce soin est d'autant plus important que l'eau exerce une action très-inégale sur l'oxigène et sur l'azote qu'elle dissout. Retenant le premier avec beaucoup plus de force que le dernier, la densité de l'oxigène contenu dans l'eau, ne diminue pas en raison du volume de l'air chassé, soit par l'ébullition, soit par la dissolution d'un sel, soit enfin par un prompt refroidissement. Il est probable que les derniers atômes d'air que l'eau abandonne, sont de l'oxigène presque pur, et c'est à cause de cette grande affinité de l'eau pour l'oxigène que quelquefois, dans des eaux que l'on croit avoir privées de tout air, les poissons trouvent encore l'élément qui est indispensablement nécessaire pour la conservation de leur vie.

Dans le cours de nos expériences nous avons aisément distingué les eaux entièrement privées d'air de celles auxquelles les branchies des poissons enlevoient encore de très-petites quantités d'oxigène. Ce n'est qu'en faisant bouillir de l'eau fraîchement distillée dans des matras dont l'ouverture plonge dans un vase rempli d'eau

bouillante, ce n'est qu'en empêchant que l'air pût s'introduire dans le col du matras renversé sur du mercure, que nous avons obtenu de l'eau tellement privée d'air après son refroidissement, qu'elle agissoit comme un fluide délétère sur les poissons. On a fait passer dans cette eau distillée, à travers le mercure, de petits poissons rouges (*Cyprinus auratus*), qui sont extrêmement vivaces : dans quelques individus, l'effet de l'eau distillée a été des plus frappans. Après quatre à cinq minutes de tems, ils sont tombés de côté ; après dix minutes, ils se sont fortement agités. Ce mouvement convulsif a été suivi d'une prostration totale des forces. Après vingt minutes, les petits poissons ont été trouvés au fond de la cloche presque sans mouvement, et comme s'ils alloient mourir. Ils sont revenus à la vie en les plongeant dans de l'eau de rivière, ou en introduisant une petite portion de cette eau sous la cloche. D'autres individus de la même espèce ont paru pouvoir suspendre leur respiration plus longtems. Ils n'ont paru souffrir qu'après une heure et dix minutes de tems : on les a trouvés presque morts après une heure et quarante minutes. Une petite anguille, extrêmement vivace, a expiré, au bout de deux heures un quart, dans de l'eau

soigneusement distillée. Elle a eu de fortes convulsions avant d'expirer. Ces effets de l'eau distillée sont d'autant plus remarquables, que les souffrances des poissons paroissent commencer bien plus lentement, lorsqu'on les place sur du mercure dans un gaz azote si pur, que les expériences eudiométriques n'y font pas connoître un millième d'oxigène. Nous n'insistons pas ici davantage sur ces différences que présente l'action des fluides irrespirables liquides ou gazeux, il nous reste encore plusieurs expériences à faire sur cet objet délicat. Il suffit de rappeler que la distribution des vaisseaux elle-même prouve qu'une respiration suspendue est bien plus dangereuse pour les poissons que pour les reptiles. Les premiers ont une *circulation double*, comme les mammifères et les oiseaux. Tout le sang veineux qui retourne au tronc artériel, doit passer par les branchies qui sont l'organe pulmonaire des poissons. Au contraire, dans les batraciens et dans les autres reptiles *aériens*, la circulation pulmonaire n'est qu'une fraction plus ou moins considérable de la grande. Par conséquent les animaux de cette dernière classe, même à l'époque où ils ne sont pas dans un état léthargique, peuvent exister longtems privés du contact de l'air.

Nous venons de voir que la quantité d'oxigène absorbée par les poissons est très-petite, qu'ils respirent encore dans une eau qui ne contient que 0,0002 de son volume en oxigène dissous, et que malgré la foiblesse et la lenteur de cette respiration, l'action non interrompue des organes respiratoires est indispensablement nécessaire pour la conservation de leur vie. Maintenant, d'après l'examen rigoureux que nous avons fait des mélanges gazeux, trouvés dans l'eau qui a été en contact avec les branchies des tanches, il nous sera facile de déterminer, pour chaque poisson, quelles sont les quantités d'oxigène et d'azote absorbées, ou d'acide carbonique produit dans une heure de tems. Nous réunissons ces nombres dans le tableau suivant :

Époques.	Oxigène de l'air retiré de l'eau après l'expérience.	Nombre des tanches qui ont vécu dans l'eau	Heures que l'expérience a duré.	Absorption dans 1 heure de tems; centimètres cubes. en oxigène.	Absorption dans 1 heure de tems; centimètres cubes. en azote	Acide carbonique produit.	Grandeur des ballon.
28 février.	0,056	3	5 ¼	0,401	0,174	0,230	C
3 mars ..	0,151	7	6	0,362	0,3[illegible]5	0,291	A
7 mars ..	0,034	7	8 ½	.....	0,[illegible]31	0,303	A
11 mars ..	0,017	1	17	1,114	0,207	0,223	B
28 février.	0,178	3	7 ½	0,489	0,201	0,246	B
24 février.	0,141	3	5	0,942	0,664	0,840	B
20 février.	0,130	2	7	1,041	0,651	0,606	B

Ces résultats offriront plus d'intérêt encore lorsqu'on pourra les comparer avec les quantités d'oxigène absorbé, dans un même espace de tems, par des animaux de classes différentes. Nous sommes occupés d'une série d'expériences par lesquelles nous déterminons les volumes d'oxigène absorbé par les plus petits mammifères, par les oiseaux, les reptiles et les poissons.

Nous comparerons nos résultats au poids de l'animal, au volume de son cœur et au nombre

de contractions de cet organe. Il nous a paru qu'un travail de ce genre pouvoit devenir intéressant par-là même que les analyses de l'air qui en sont la base principale, seront toutes faites d'après une méthode uniforme et certaine. Suivant le tableau que nous venons de présenter, une tanche n'épuiseroit un mètre cube d'eau de rivière que dans l'espace de vingt-un mois. Suivant l'expérience de Lavoisier, un homme consume l'oxigène contenu dans un mètre cube d'air atmosphérique, dans l'espace de six heures. Par conséquent un homme absorbe, dans le même tems, 50000 fois plus d'oxigène qu'une tanche.

L'oxigène que les poissons enlèvent à l'eau, n'est jamais entièrement représenté par la quantité d'acide carbonique produit ; on observe que ce dernier ne s'élève au plus qu'à quatre cinquièmes du premier. Souvent l'oxigène consumé est le double de l'acide carbonique formé. Ce phénomène indique une différence frappante entre la respiration des poissons et celle des mammifères.

Or que devient cette grande quantité d'oxigène absorbée et non reproduite dans l'acide carbonique dégagé? Les poissons plongés dans de l'eau, respirant au moyen de l'eau qui tra-

verse leurs branchies, produisent peut-être de l'eau eux-mêmes. Nous sommes privés de moyens pour résoudre ce problême. En réfléchissant sur la désoxigénation d'une grande masse de sang (1) dans le cerveau des mammifères, et sur les rapports qui se manifestent dans toutes les classes d'animaux entre le systême nerveux et le systême vasculaire, on seroit tenté de croire que la grande irritabilité des poissons, la vivacité de leurs mouvemens, et l'énorme force musculaire qu'ils déploient dans un fluide, qui leur offre une grande résistance, dépendent en partie de l'accumulation d'un principe qui vivifie les fonctions vitales des êtres organisés.

Une autre différence importante qu'offrent les poissons et les mammifères dans leur respiration, se trouve dans l'absorption de l'azote. Cette absorption est à celle de l'oxigène comme 1:2, quelquefois comme 5:4. Elle est si considérable que, pour l'attribuer à de simples erreurs d'expérience, il faudroit supposer qu'on s'est trompé de 60, quelquefois de plus de 100 parties d'un eudiomètre, dont les résultats s'accordent généralement à deux ou trois par-

---

(1) Recueil d'observations de zoologie et d'anatomie comparée, par Humboldt et Bonpland, pag. 107.

ties. On connoît la quantité d'azote qui est dissoute dans un volume donné d'eau de rivière, et cependant le volume total de l'air retiré par l'ébullition de cette même quantité d'eau, sur laquelle les poissons ont agi, est (après l'avoir mis en contact avec l'eau de chaux) souvent plus petit que l'azote préexistant. En retranchant de ce volume lavé l'oxigène que les poissons n'ont pas consumé, on aura isolément la petite partie d'azote qui est restée dans l'eau. Priestley, Davy, Henderson, et Thomson ont cru aussi observer une absorption d'azote dans la respiration des animaux à sang chaux. Davy jugea même que dans l'homme le volume de l'azote absorbé étoit à celui de l'oxigène absorbé, en proportion de 100 à 10. Mais les nouvelles expériences de MM. Allen et Pepys, et celles que M. Berthollet vient de faire en se servant de son manomètre et de l'eudiomètre à gaz hydrogène, sont contraires à l'idée d'une absorption d'azote dans la respiration des mammifères. Nous ne l'avons pas non plus observé dans nos expériences sur les grenouilles que nous avons fait mourir dans des volumes d'air atmosphérique exactement mesurés et contenus dans des flacons bouchés à l'émeri. Les grenouilles y ont vécu tantôt quatre, tantôt

six jours. Elles ont réduit un volume d'air de 212 centimètres cubes à 202 ; et pendant ce tems, l'acide carbonique produit a été de plus d'un tiers moindre que l'oxigène absorbé. Les résultats de deux expériences ont été si uniformes que dans l'une l'air restant contenoit 0,039 ; dans l'autre 0,033 d'oxigène. En supposant que l'absorption de l'oxigène eût été proportionnelle au tems, ce qui n'est pas tout-à-fait probable dans un animal qui meurt asphyxié, chaque grenouille avoit consumé dans une heure 0,23 centimètres cubes, ce qui est deux tiers de moins qu'une tanche. Cette différence entre un batracien et un autre animal vertébré muni de branchies, est un phénomène physiologique très-curieux et dans lequel se manifeste encore la grande activité des organes respiratoires des poissons.

Dans les animaux à sang chaux, la respiration tend à augmenter les proportions de l'azote, parce qu'elle enlève au corps de l'hydrogène et du carbone. L'accumulation de l'azote n'y est due qu'à la nutrition. Dans les poissons, au contraire, qui peuvent être soumis à un jeûne prolongé, la masse de l'azote augmente par la respiration même. Aussi la chair musculaire des poissons est singulièrement putrescible,

elle manifeste, pour ainsi dire, le plus haut degré d'animalisation, et fournit, en se décomposant, une grande quantité d'ammoniaque.

Ce sont principalement les expériences faites avec des eaux privées d'air, et artificiellement imprégnées d'hydrogène et d'oxigène, qui prouvent que l'absorption de l'azote dans la respiration des poissons, loin d'être accidentelle, tient réellement à une assimilation organique. Nous avons mis de l'eau récemment bouillie, en contact avec des mélanges de deux cents parties d'hydrogène et de cent parties d'oxigène. La présence du dernier gaz détermine alors une forte absorption de l'hydrogène, qui, par lui-même, ne manifeste que peu d'affinité pour l'eau. Les poissons placés dans un liquide qui contenoit de l'oxigène, de l'hydrogène et de l'azote, parurent souffrans dès qu'ils furent placés sous la cloche, qui étoit renversée sur du mercure. On les retira presque morts après trois heures de tems; on distilla deux portions d'un volume égal de l'eau imprégnée d'hydrogène : l'air retiré de la portion qui avoit été conservée bouchée donna sensiblement la même quantité d'hydrogène que l'air fourni par l'eau dans laquelle les poissons avoient respiré. Ces animaux avoient consumé

une grande quantité d'oxigène en le séparant de l'hydrogène dissous. Les organes doués de vitalité n'exercent pas d'action sur les élémens qui ne doivent pas être assimilés. Il n'en est pas des animaux comme des plantes qui entraînent par l'ascension de leur sève plusieurs sels accidentellement mêlés au sol dans lequel leurs racines sont fixées.

Des eaux que nous avons chargées d'acide carbonique jusqu'à saturation, ont agi comme un poison actif sur les tanches et les poissons rouges. Les premières y sont mortes en peu de minutes dans un état convulsif. L'action de l'acide muriatique oxigéné est à peine plus prompte : ces deux acides doivent être considérés comme agissant plus directement sur le système nerveux. D'ailleurs l'acide carbonique, en se combinant avec l'eau, n'en chasse pas tout l'oxigène. Nous avons évalué le mélange d'oxigène et d'azote que contiennent les eaux chargées de leur volume d'acide carbonique. La proportion de ce mélange obtenu par l'ébullition, étoit de 30 d'oxigène à 70 d'azote. Mais le volume total de ces deux gaz n'étoit que le tiers de celui que l'on retire ordinairement de l'eau de rivière.

Les poissons ne respirent-ils que par leurs branchies, ou le corps et la queue de ces

animaux ont-ils aussi la propriété d'absorber l'oxigène et l'azote, et de produire de l'acide carbonique? Après plusieurs tentatives infructueuses, nous avons réussi à résoudre cette question d'une manière qui ne laisse aucun doute. On a fait passer la tête de tanches très-vivaces dans des colliers de liége doublés en toile cirée. Le poisson a été placé dans un vase cylindrique, de manière que le collier en formoit le couvercle, et que la tête n'étoit point en contact avec l'eau de Seine contenue dans le vase; le tout a été mastiqué par dehors. Pour être plus sûr que l'eau du baquet, dans lequel a été plongé l'appareil, ne communiquóit pas à travers la toile cirée ou par quelques pores des bouchons de liége, avec l'eau qui entouroit le corps de la tanche, le bouchon a été couvert intérieurement d'une couche de mercure de sept ou huit millimètres de haut que l'on a fait entrer d'avance dans le vase cylindrique renversé. Malgré leur position gênée, les tanches ont vécu dans cet état pendant cinq heures; on les a retirées peu souffrantes; on a distillé de suite l'eau que renfermoit le vase, et l'on a comparé l'air obtenu à celui donné par l'eau du grand baquet dans lequel se trouvoit la tête du poisson. Cette expérience curieuse a été répétée quatre fois;

elle prouve que le corps des tanches agit sur l'eau comme les branchies, et que la différence ne consiste que dans l'énergie de l'action vit le et sur-tout dans la proportion des quantités d'oxigène et d'azote absorbés et d'acide carbonique produit. Nous n'ignorons pas que Spallanzani avoit déja annoncé que les poissons respirent par les écailles, mais son assertion ne se fonde sur aucune expérience analogue à celle que nous venons de décrire. Il s'étoit contenté de placer le corps des tanches dans de l'eau de chaux, qui les met dans un état maladif, et d'examiner l'action de la peau des poissons récemment morts sur le gaz oxigène.

D'après toutes les expériences que nous avons réunies dans ce Mémoire, il est presque superflu de parler de celles dans lesquelles des poissons ont été placés sous des cloches dans de très-petites quantités d'eau de rivière, entre une couche de mercure et une couche d'air exactement mesuré. Les poissons enlèvent l'oxigène à l'eau, celle-ci l'enlève à son tour à l'air qui couvre la surface de l'eau. Mais comme l'état primitif de saturation ne se rétablit pas complètement, les poissons viennent à la surface pour y respirer l'air élastique.

La même chose arrive lorsque de grands

poissons sont forcés de vivre dans des vases qui ne contiennent que très-peu d'eau. Il est certain que leurs branchies sont plus propres à séparer l'oxigène dissous dans l'eau, qu'à soustraire l'oxigène à l'air. Cependant les poissons aiment mieux élever la tête au-dessus de l'eau, que respirer dans un liquide qui est presque privé d'oxigène et qui retient, avec une certaine force, les dernières portions de cet élément. Si l'air atmosphérique rendoit promptement à l'eau ce que les poissons lui enlèvent par leur respiration, il ne seroit pas nécessaire de leur donner de tems en tems de l'eau sur laquelle les branchies n'ont pas encore agi. Nous avons examiné, à différentes reprises, ces eaux contenues dans des vases ouverts. Deux tanches ont vécu pendant vingt-trois heures dans un volume d'eau de Seine de près de cinq mille centimètres cubes. On les a retirées très-affoiblies. L'air qu'a donné cette eau étoit réduit à 0,073 d'oxigène, et il contenoit 0,11 d'acide carbonique.

Les diaphragmes placés dans des vases ouverts à dix centimètres au-dessous de la surface de l'eau, ne font souffrir les poissons que parce qu'ils les empêchent de venir respirer l'air élastique, et de chercher dans l'atmosphère ce

qu'ils ne trouvent presque plus dans l'eau qui les entoure. En effet, les couches d'eau supérieures, celles qui sont le plus voisines de l'air, reprennent plus promptement l'oxigène perdu que les couches inférieures. Par conséquent, le poisson se trouve déja mieux lorsque, sans élever la bouche au-dessus de l'eau, il s'approche de cette région dans laquelle pénètre l'oxigène de l'atmosphère.

Nous avons cru devoir faire des expériences directes sur la propagation progressive de l'oxigène et de l'azote atmosphérique dans l'eau récemment privée d'air. Nous avons observé que ces élémens passent assez lentement d'une molécule d'eau à une autre. De grandes masses d'eau bouillies sont restées exposées à l'air libre pendant deux jours dans des matras de plus d'un mètre de hauteur, et dont l'ouverture étoit très-étroite. Nous avons enlevé par un siphon, les couches d'eau supérieures et inférieures. Les dernières ont constamment donné moins d'air, et un air moins pur que les premières. En répétant cette expérience avec un triple mélange de gaz, on remarquera sans doute que chaque base descend avec une vîtesse qui lui est propre, et qui dépend de son affinité pour l'eau.

C'est un privilége que la nature a accordé à la plupart des animaux munis de branchies, de pouvoir respirer à la fois dans l'eau et dans l'air. Ils ne suspendent pas leur respiration, lorsque sortant de l'eau on les expose à l'air. Ils absorbent l'oxigène gazeux comme fait un reptile muni de poumons. Il est connu que l'on engraisse des carpes en les nourrissant suspendues dans l'air, et en leur mouillant de tems en tems les ouies avec de la mousse humide pour empêcher qu'elles ne se dessèchent.

Nous avons examiné l'action des poissons sur les différens gaz. Ces expériences ont été faites avec le barbeau (*Cyprinus barbus*); la tanche (*C. tinca*); le goujon (*C. gobio*); l'anguille (*Muræna anguilla*); et le petit poisson rouge (*C. auratus.*) Les poissons placés dans l'air atmosphérique ou dans le gaz oxigène, écartent leurs opercules bien plus que dans l'eau. Ils se trouvent, dans l'air atmosphérique, entourés d'un fluide dans lequel l'oxigène est vingt fois plus condensé que dans l'eau. Ils absorbent, en tems égal, tout autant d'oxigène de l'air que de l'eau. Cependant ce mode de respiration doit fatiguer des organes destinés à s'approprier de l'oxigène qui n'est pas à l'état élastique. On pourroit croire que les poissons

périssent dans l'air parce qu'en dégageant du calorique, ils échauffent leur sang. Mais si cet échauffement du sang étoit la suite de leur respiration dans l'air, ils devroient mourir bien plus promptement dans le gaz oxigène que dans un mélange gazeux de 90 parties d'azote, et de 10 d'oxigène. Cependant nos expériences nous ont prouvé le contraire. Les poissons fermeroient leurs opercules au lieu de les écarter avec force, s'ils sentoient que l'absorption de l'air augmente leur température. Nous avons introduit des thermomètres dans l'intérieur des poissons qui respiroient dans l'eau, dans l'oxigène, dans l'air atmosphérique et dans l'azote pur, sans appercevoir que la température de ces animaux différât sensiblement de celle des milieux ambians. Des tanches qui ont respiré pendant vingt-quatre ou vingt-cinq heures dans le gaz oxigène, n'ont pas eu l'air de souffrir beaucoup; et cependant, en répétant les expériences de Broussonnet sur l'effet de l'eau chaude sur les poissons, nous avons observé qu'un changement rapide de 5 à 6 degrés centigrades met ces animaux dans un état convulsif.

Les tanches par leur corps seul n'agissent pas sensiblement sur l'air atmosphérique ou sur le gaz oxigène. Nous avons adapté des colliers

de liége au col des poissons. L'appareil a été le même que celui décrit plus haut. La queue de la tanche et son corps se trouvoient dans l'air, la tête plongeoit dans l'eau. Nous nous sommes assurés qu'il n'y avoit pas d'absorption d'oxigène lorsqu'il n'existoit aucune communication entre l'air et l'eau.

Nous ne rapporterons qu'une expérience du grand nombre que nous avons faites sur les gaz. Une tanche, par la respiration de ses branchies, a réduit en dix-neuf heures et demie de tems, un volume d'air atmosphérique de 133,9 centimètres cubes à 122,9. Ce résidu après avoir été lavé avec de l'eau de chaux, contenoit 0,132 d'oxigène. Par conséquent, la tanche dans une heure de tems avoit absorbé 0,52 centimètres cubes d'oxigène. Dans deux expériences faites sur le gaz oxigène, l'absorption a été dans l'une de 0,54, dans l'autre de 0,40 centimètres cubes par heure.

Les poissons, comme nous l'avons observé plus haut, expirent en peu de minutes dans du gaz acide carbonique. Ils souffrent plus dans l'hydrogène que dans l'azote. Ils sont dans un état de mort apparente si on les y enferme pendant quatre ou cinq heures. On remarque généralement, que dans les gaz azote

et hydrogène, ils ferment leurs opercules comme pour garantir leurs branchies du contact de ces deux gaz. Un azote qui ne contenoit pas un millième d'oxigène est resté pur, quoique des poissons rouges y aient séjourné longtems. On trouve quelquefois un peu d'acide carbonique dans l'azote et dans l'hydrogène employés. Comme ces gaz étoient purs, il faut supposer que cet acide carbonique est sorti de l'intérieur du poisson, peut-être de sa vessie natatoire.

Il nous resteroit à exposer à la fin de ce Mémoire les nombreuses expériences que nous avons tentées sur cet organe extraordinaire. Mais comme notre travail n'est point encore terminé, et que nous avons cru devoir éviter ici des détails physiologiques, nous nous bornerons à citer quelques faits isolés.

Depuis que M. Biot a fait l'observation intéressante que les poissons de mer qui habitent de grandes profondeurs, ont plus d'oxigène dans leurs vessies natatoires que les poissons qui vivent à la surface, et qu'il a vu dans les premiers cette quantité d'oxigène s'élever à 0,87; il étoit important d'examiner de nouveau l'air contenu dans la vessie des poissons de rivières. Nous avons trouvé que la nature de cet air est

très-variable dans la même espèce. Les différences n'ont pas paru dépendre des saisons et de la température des eaux. On n'a jamais trouvé moins d'un centième d'oxigène. Les anguilles dont la vessie natatoire est pourvue d'un corps glanduleux, ne donnent généralement que très-peu d'air, et cet air ne contient que 0,013 à 0,024 d'oxigène. Le terme moyen d'un grand nombre d'expériences faites sur les carpes a été de 0,071 d'oxigène, 0,052 d'acide carbonique, et 0,877 d'azote. La vessie d'une carpe qui pèse 2 kilogrammes contient un volume d'air de 103 centimètres cubes. Elle renferme, par conséquent, une quantité d'oxigène qui pourroit servir à la respiration de ce poisson pendant l'espace de huit à dix heures. Nous avons trouvé des carpes dans lesquelles la pureté de l'air de la vessie s'élevoit à 0,107 d'oxigène.

On a fait respirer des tanches non-seulement dans du gaz hydrogène, mais aussi, dans des eaux chargées d'un mélange d'hydrogène et d'oxigène. Pas un atôme d'hydrogène n'est entré dans la vessie natatoire des poissons soumis à ces expériences. Il a paru que l'oxigène augmentoit un peu dans la vessie des tanches renfermées dans du gaz oxigène; on y a trouvé 0,125 d'oxigène, tandis que plusieurs

autres vessies de tanches donnoient constamment 0,092 et 0,096. Comme il est impossible de faire deux expériences sur le même individu avant et après son contact avec le gaz oxigène, les résultats restent incertains. On a enlevé, par une incision latérale, la vessie natatoire à plusieurs tanches. Elles ont vécu dans cet état pendant trois jours; elles ont pu s'élever à la surface de l'eau. Quelques-unes ont nagé dans toutes les directions, sans que l'équilibre de leur corps ait paru dérangé. Une d'elles a paru si peu souffrante, qu'il eût été difficile de la distinguer des tanches qui n'avoient point été opérées. Cependant le plus grand nombre est resté au fond du vase, souffrant et penché vers le côté.

Il nous a paru important de vérifier, par une expérience directe, si les tanches auxquelles on a enlevé la vessie natatoire depuis trois jours, respiroient de la même manière que celles qui en sont pourvues. Une de ces tanches opérées resta pendant six heures et demie dans un volume d'air atmosphérique d'environ 700 centimètres cubes. Le résidu ne contenoit que 0,10 d'oxigène. On n'y trouva que 0,02 d'acide carbonique. Cette expérience prouve directement que sans la présence de la vessie natatoire

les poissons absorbent de l'oxigène, et que ce sont leurs branchies qui ont la double propriété de soustraire à l'eau l'oxigène dissous, et d'assimiler l'oxigène contenu dans un mélange aériforme. On a placé deux autres tanches sans vessie dans un volume d'eau de 857 centimètres cubes, elles y ont respiré pendant deux heures et demie. Le tableau suivant paroît prouver que l'extirpation de la vessie a altéré les fonctions des branchies. L'absorption de l'oxigène et de l'azote a été très-considérable, mais la production de l'acide carbonique a été nulle.

Air contenu dans l'eau.

Avant l'expérience.		Après l'expérience.	
TOTAL	175	TOTAL	107
Oxigène	52	Oxigène	15
Azote	116	Azote	86
Acide carbonique.	7	Acide carbonique.	7

Dans cette expérience l'oxigène absorbé a été à l'azote absorbé, comme 100:62. Les poissons auxquels on a extirpé la vessie n'ont pas produit un centième d'acide carbonique. Ce phénomène est-il l'effet de l'absence d'un organe, ou ne doit-il être attribué qu'à l'état de

foiblesse dans lequel se trouvoient les poissons? Une grande analogie s'observe entre les poumons du Protée et la vessie natatoire des poissons. Mais de simples analogies de forme ne peuvent pas nous guider dans des recherches, dans lesquelles chaque assertion doit être soumise à l'expérience.

EXPÉRIENCES

Sur la propagation du son à travers les corps solides et à travers l'air, dans des tuyaux très-alongés.

Par M. Biot.

Lu à l'Institut. Novembre 1808.

On sait depuis longtems que l'air n'est pas le seul milieu où le phénomène du son puisse se produire et se transmettre. Tous les corps jouissent de cette propriété lorsqu'ils entrent en mouvement vibratoire; et comme, dans les substances même les plus solides, l'élasticité des dernières particules paroît excessivement grande, il s'ensuit que le son peut se produire et se transmettre à travers tous les corps, lorsqu'ils sont convenablement ébranlés. Ce résultat est confirmé par un grand nombre d'observations journalières. Le mineur, en creusant sa galerie, entend les coups du mineur qu'on lui oppose, et juge ainsi de sa direction. La pierre, le bois, les métaux, l'eau même transmettent le son; et Franklin assure avoir entendu sous l'eau, à la distance d'un demi-mille, le bruit de deux pierres

choquées l'une contre l'autre. Plusieurs physiciens ont en outre observé que la vîtesse du son dans les corps solides est beaucoup plus grande que dans l'air. On a fait des expériences de ce genre en Danemarck, sur un fil métallique de la longueur de 600 pieds, tendu horisontalement. A l'une des extrémités du fil on suspendoit un morceau de métal sonore que l'on frappoit à petits coups. Une personne placée à l'autre extrémité du fil, la tenant entre ses dents ou la faisant toucher à quelque partie solide de l'organe de l'ouïe, entendoit deux sons distincts et successifs. Le premier, le plus rapide, étoit transmis par le fil métallique; le second étoit transmis par l'air; et, d'après leur intervalle, comparé à la vîtesse connue du son dans l'air, on pouvoit juger que le son transmis par le métal arrivoit presque instantanément. Ces expériences ont été répétés en Angleterre, par la Société royale, et l'on a obtenu des résultats analogues, mais j'ignore les quantités précises que l'on a trouvées. M. Hassenfratz a fait aussi dans les carrières de Paris, avec M. Gay-Lussac, des expériences sur le même objet. Un coup de marteau frappé contre les parois de la galerie, produisoit deux sons qui se séparoient à une certaine distance, et celui qui étoit trans-

mis par la pierre arrivoit le premier. On observoit encore cette séparation lorsque le son étoit transmis à travers une grille de fer, ou des barrières de bois de diverses longueurs, et l'on ne distinguoit pas d'intervalle sensible entre l'instant où l'on frappoit le coup et celui où l'on recevoit le son.

Toutes ces expériences sont très-propres à montrer la grande vîtesse avec laquelle le son se propage à travers les corps solides, mais elles sont faites sur des longueurs trop petites pour fournir la mesure de cette vîtesse, ou même pour en donner une idée exacte. Un ingénieux physicien que nous avons maintenant le plaisir de posséder à Paris, M. Chladny, auteur de très-belles expériences sur les vibrations des corps solides, a proposé un moyen d'apprécier la propagation du son à travers leur substance. Il consiste à faire vibrer, par le frottement, une baguette formée de cette substance, et dont la longueur est connue. Le ton donné par cette baguette, comparé à celui d'une colonne d'air de la même longueur, donne le rapport des vîtesses de propagation du son dans l'air et dans la substance dont la baguette est formée. En effet, on voit aisément par la théorie, que la vîtesse des oscilla-

tions longitudinales du corps et celle du son qui s'y transmet sont proportionnelles l'une à l'autre, mais il faut seulement être assuré que la baguette vibre toute entière de manière à donner le ton fondamental qu'elle peut rendre, sans se partager en ses parties aliquotes; car une pareille séparation, élevant le ton dans le même rapport, donneroit une vîtesse du son proportionnellement au-dessus de la véritable. M. Chladny a trouvé ainsi que cette vîtesse, dans certains corps solides, est jusqu'à 16 et 17 fois plus grande que dans l'air. Les substances les plus élastiques sont le fer et le bois de sapin, à fibres bien droites, lorsqu'il est frotté longitudinalement.

La construction des aqueducs et des tuyaux de conduite, auxquels on travaille en ce moment pour l'embellissement de la capitale, m'ont offert le moyen de faire des expériences de ce genre sur une longueur beaucoup plus grande que toutes celles dont les autres physiciens ont pu disposer. Il étoit d'ailleurs assez curieux de connoître les effets et la portée de la voix humaine dans des tuyaux cylindriques très-alongés. Telles sont les objets des expériences suivantes. Quelques-unes ont été faites par M. Bouvard et moi, d'autres l'ont été seule-

ment par un de nous d'eux. M. Malus, chef de bataillon du génie, a aussi assisté à plusieurs d'entre elles. Dans toutes nous avons été aidés par M. Martin, fabricant de montres marines, artiste très-adroit et très-zélé, qui étoit particulièrement chargé de donner instantanément, et à des secondes déterminées, le coup qui devoit produire et propager le son.

Le corps sonore, sur lequel nous avons opéré, est formé par un assemblage de tuyaux cylindriques de fonte, de dimensions aussi égales que possible, et dont j'ai trouvé la longueur moyenne égale à $2^{m},515$ (1). J'ai obtenu ce résultat en mesurant la longueur totale de douze tuyaux placés bout-à-bout. Les tuyaux sont séparés par des rondelles de plomb revêtues de futaine goudronnée, mais ils sont serrés les uns contre les autres par de fortes vis, de manière que les rondelles se trouvent extrêmement comprimées, ce qui rend leur contact assez intime pour qu'elles ne laissent point écouler l'eau. L'épaisseur moyenne de chaque rondelle est $0^{m},14256$, ce résultat est la

(1) Toutes les mesures employées dans ce mémoire sont exprimées en mètres; le tems est exprimé en secondes de la division sexagésimale.

moyenne entre la mesure de douze rondelles différentes. L'assemblage total des tuyaux forme une ligne courbe qui a deux inflexions vers le milieu de sa longueur. Mais ils n'ont pas d'abord été tous réunis, et nous avons opéré successivement sur des longueurs différentes, comme on le verra dans les expériences que je vais rapporter.

Les premières ont été faites par M. Bouvard et moi sur un assemblage de 78 tuyaux formant une longueur de $196^m,17$, à quoi il faut ajouter 1,10 pour les 77 rondelles comprises entre eux, ce qui donne une longueur totale de $197^m,27$. Voici les phénomènes que nous avons observés.

On a placé dans le dernier tuyau un anneau de fer de même diamètre que lui, portant à son centre un timbre et un marteau que l'on pouvoit laisser tomber à volonté. Le marteau, en frappant sur le timbre, frappoit aussi le tuyau avec lequel il étoit en communication par le contact de l'anneau de fer. On devoit donc entendre deux sons, l'un transmis par le tuyau, l'autre par l'air.

En effet, on les entendoit très-distinctement en appliquant l'oreille contre le tuyau et même sans l'y appliquer : ils ont paru sensiblement

à l'unisson. Le premier plus rapide étoit transmis par le corps des tuyaux, le second par l'air. Des coups de marteau donnés sur le dernier tuyau ont aussi produit cette double transmission. Nous avons soigneusement observé, avec des chronomètres à demi-secondes, l'intervalle des deux sons transmis. Nous avons même employé successivement des montres sexagésimales et décimales, pour varier les nombres observés. Nous avons trouvé ainsi

Par 11 observations.............	0″,527.	timbre.
22	0″,555.	marteau.
20	0″,544.	timbre.
53 observ. Résultat moyen...	0″,542.	

Les intervalles donnés par le marteau ou par le timbre, nous ont paru absolument les mêmes, sans différence sensible. C'est pourquoi nous les réunissons dans la même moyenne. Cependant leurs tons étoient très-différens. Ainsi, pour les corps solides comme pour l'air, le ton ne change pas la vîtesse du son.

La température de l'air, pendant l'expérience étoit de 11 degrés centésimaux. Le baromètre étoit environ à 0,76. Dans ces circonstances la vîtesse du son dans l'air est $340^{m},84$ d'après les expériences de l'Académie, qui donnent

$334^m,02$ pour cette vîtesse, à la température de la glace fondante, et, sous la pression de 0,76. Ainsi pour une longueur de $197^m,27$ qui étoit celle sur laquelle se faisoit l'expérience, le tems de la transmission du son par l'air étoit. . . . . 0″,579
La différence observée entre les deux sons étoit . . . . 0″,542

Différence, ou tems de la propagation à travers le métal . . . . 0″,037.

Nous ne prétendons pas donner cette petite différence comme rigoureuse, puisque la plus petite erreur auroit sur elle une influence considérable, mais elle prouve déja que la transmission n'est pas absolument instantanée.

La seconde expérience a été faite par MM. Bouvard et Malus, sur un nombre de tuyaux double c'est-à-dire sur une longueur de $394^m,55$. A cette distance, le tems de la propagation par l'air, d'après le calcul, est de 1″,158, en supposant toujours la température de 11°. L'intervalle des deux sons déduit de 64 expériences fut trouvé de 0″,81. La différence 0″,348 seroit le tems de la propagation par le corps solide. Cette quantité paroît beaucoup trop consi-

dérable si l'on s'en rapporte aux premières expériences et à celles qui vont suivre, et qui ont été faites sur une longueur presque triple. Ces dernières ne permettent pas de supposer une durée plus grande que 0'',125 pour la propagation par le tuyau, ce qui donneroit, dans l'observation, une erreur de 0'',223. Mais outre qu'il est extrêmement difficile de répondre de pareilles quantités, lorsque l'instant précis de l'observation ne tombe pas sur un battement exact de la montre, il faut remarquer aussi que toute la longueur des tuyaux peut bien n'être pas à la même température, ce qui peut y occasionner des courans d'air qui influent sur la vîtesse du son. Par exemple, dans le cas actuel, si l'on veut adopter la propagation du son dans l'air, telle qu'elle résulte des observations du chronomètre faites par MM. Martin et Bouvard aux points de départ et d'arrivée, on la trouve seulement égale à 1''07, c'est-à-dire, moindre de 0'',088 que la véritable, ce qui donne 0'',26 pour le tems de la transmission du son, par le corps solide; et l'excès de ce résultat sur ceux qui vont suivre n'étant plus que de 0'',135, peut plus aisément être accordé aux erreurs des observations.

Enfin, ces dernières expériences ont été faites

par M. Martin et par moi, sur un assemblage de 376 tuyaux, qui, avec leurs rondelles, forment une longueur de 951^{m},25 dans laquelle la somme des rondelles seules entre pour 5^{m},61. Je me suis assuré à diverses reprises et par plus de 200 expériences, soit avec le marteau, soit avec le timbre, que l'intervalle des deux sons transmis par le métal et par l'air, étoit exactement de 2″,5, et je n'ai trouvé aucune variation sensible dans cette quantité. Je l'ai fait observer aussi par M. Martin, sans lui donner connoissance de mon résultat, et il a trouvé la même chose. Or, à la distance de 951^{m},25 la température étoit de 11°, le tems de la transmission du son par l'air est, d'après le calcul, 2″,79 : retranchons 2″,5 intervalle des deux sons observés, il nous reste 0″,29 pour le tems de la propagation du son par le métal, sur cette étendue; et d'après le soin que j'ai mis à répéter ces observations, d'après le concours exact des cinq battemens du chronomètre, qui étoit à demi-secondes, entre l'intervalle des deux sons, je crois que l'on peut regarder ce résultat comme très-approché.

Cependant, on pourroit objecter encore que la vîtesse du son dans l'air déduite du calcul, peut bien, à cause des écarts de la tempéra-

ture, différer d'une petite quantité de celle qui avoit lieu réellement dans les tuyaux, lors de mes observations. Cela laissoit toujours quelque incertitude sur ce résultat, et sur-tout sur sa quantité précise : j'ai donc cherché à le vérifier directement d'une autre manière, et j'y suis parvenu comme on va le voir.

J'ai placé M. Martin à l'une des extrémités du canal, avec une montre à demi-secondes. Je me suis mis à l'autre extrémité avec une montre semblable, soigneusement comparée à la première, au commencement et à la fin des expériences ; comparaison qui au reste, comme on le verra tout-à-l'heure, n'influe en rien sur les résultats. Lorsque la montre de M. Martin marquoit 0″ ou 30″, il frappoit un coup de marteau sur le dernier tuyau, près duquel il étoit placé, et lorsque ma montre marquoit 15″ ou 45″, je lui répondois par un coup semblable. Nous observions l'un et l'autre l'arrivée des sons qui nous étoient envoyés, et on notoit les époques. Nous avions d'ailleurs une très-grande attention à frapper juste à la seconde déterminée, et avec un peu d'habitude on y parvient très-facilement, comme le prouve la série même de nos observations. Or, quelle que soit la différence des montres, quand même

elle seroit variable, pourvu qu'elle ne change pas sensiblement dans l'intervalle de 30″, elle se détruit exactement quand on prend la moyenne de deux observations consécutives, et le résultat en devient tout-à-fait indépendant. Car, supposons que le premier chronomètre avance sur le dernier de la quantité r; soit p le tems de la propagation du son par le corps solide. Lorsque le premier observateur frappe le coup à 0″ de sa montre, l'autre lit sur la sienne $0'' - r$, et par conséquent $p - r$ indique, avant ou après 0″, l'époque à laquelle il reçoit le son. Au contraire, quand le second observateur frappe à 30″, le premier observateur marque déja $30'' + r$, et par conséquent $p + r$ indique au-delà de 30″, l'époque à laquelle il reçoit le son transmis. Les quantités $p - r$ et $p + r$ sont donc données par ces observations simultanées, et la moitié de leur somme fait de suite connoître la propagation p, indépendamment des écarts des deux montres, et plus exactement que par l'observation directe.

Dans les expériences que j'ai faites, la série des quantités $p - r$ et $p + r$ a été telle qu'on la voit dans les deux colonnes ci-jointes.

	$p-i$	$p+i$	Somme ou valeur de $2p$.
1re. série de 0h. 52′ à 0h. 59.	$-$ 2″,0	$+$ 2″,5	0″,5
	2 ,0	2″,5	0 ,5
	2 ,0	2″,5	0 ,5
	2 ,0	2 ,5	0 ,5
	2 ,0	2 ,5	0 ,5
	2 ,0	2 ,5	0 ,5
	2 ,0	2 ,5	0 ,5
	2 ,0	2 ,5	0 ,5
2e. série de 1 h. 27′ à 1 h. 32.	$-$ 2 ,8	3 ,5	0 ,7
	2″,9	3 ,5	0 ,6
	3 ,0	3 ,5	0 ,5
	2 ,9	3 ,5	0 ,6
	3 ,0	3 ,5	0 ,5
	3 ,0	3 ,5	0 ,5
	3 ,0	3 ,5	0 ,5
	2 ,9	3 ,5	0 ,6
	3 ,0	3 ,5	0 ,5
	3 ,0	3 ,5	0 ,5
	3 ,1	3 ,5	0 ,4

Valeur moyenne de $2p =$ 0″,52

Ce que donne la valeur de $p =$ 0 ,26

Cette valeur diffère seulement de 0″,03 de celle que nous avons trouvée plus haut, d'après la différence des propagations, mais la dernière méthode, donnant le double de la quantité qu'il faut conclure mérite la préférence.

En ajoutant à 0″,26 qui exprime le tems de

la propagation par le corps solide, la différence 2″,5 constamment observées entre les intervalles des deux sons ; on aura le tems total de la propagation dans l'air qui sera égal à 2″,76. Ce tems calculé, d'après la longueur du tuyau, seroit 2″,79 comme on vient de le voir tout-à-l'heure, et l'accord de ces nombres qui ne diffèrent, l'un de l'autre, que de 0″,03 paroît de nature à inspirer quelque confiance dans les résultats.

Le tems de la propagation par le métal étant 0″26, tandis que celui de la propagation par l'air est 2″,79 ; il s'ensuit que le son se propage 10 fois $\frac{1}{2}$ aussi vîte par le métal de fonte que par l'air. Si cette évaluation n'est pas encore assez précise pour déterminer exactement le rapport de ces vîtesses, du moins elle suffit pour montrer de quel ordre ce rapport peut être, et quelle idée l'on en doit avoir.

En faisant ces expériences nous avons eu l'occasion d'observer plusieurs phénomènes dignes de remarque, relativement à la faculté avec laquelle les sons, même les plus foibles, se soutiennent et se propagent dans les tuyaux, à des distances où l'on s'imagineroit difficilement qu'ils puissent encore être sensibles.

Dans nos premières expériences, à la dis-

tance de 197 mètres, on s'entendoit si bien, par le tuyau, de l'un à l'autre bout, que cela devint d'abord incommode pour les expériences, parce que les moindres bruits se transmettoient ainsi de l'une à l'autre extrémité. Il n'étoit pas nécessaire de parler dans le tuyau pour être entendu, la simple conversation, à deux mètres de l'orifice, se transmettoit parfaitement, et en écrivant mes observations je demandois à M. Martin l'heure de son chronomètre comme j'aurois pu le demander à une personne qui auroit été placée à deux pas de moi. Cette manière de converser avec un voisin invisible est si singulière, que, même lorsqu'on en sait la cause, on ne peut se défendre d'en être surpris.

Dans les expériences faites par MM. Malus et Bouvard à la distance de 395 mètres on s'entendoit encore, mais bien plus difficilement. Il falloit crier très-haut, et souvent on se demandoit de répéter ce qui avoit été dit. Enfin, dans la dernière expérience, que nous tentâmes d'abord ensemble sur la longueur totale de 951 mètres, on entendoit à peine la voix en parlant avec toute la force possible. Le son du timbre et le bruit du marteau ne s'entendoient plus par l'air. Le son seul propagé par le métal paroissoit sensiblement transmis. Enfin si l'on parvenoit

encore à entendre la voix, ce n'étoit plus assez nettement pour distinguer des paroles et pour pouvoir se transmettre les avis nécessaires à la suite des observations. D'après la grande difficulté que MM. Malus et Bouvard avoient déja éprouvée sur une longueur beaucoup moindre, chacun fut porté à conclure que nous étions parvenus à la distance à laquelle la voix humaine, même la plus forte, cesse d'être sensible, dans des tuyaux.

Cependant, l'extrême facilité avec laquelle nous nous étions entendus à 200 mètres, me sembloit rendre un si grand affoiblissement tout-à-fait inexplicable. D'ailleurs, dans la théorie mathématique du mouvement de l'air, on ne voit rien qui indique que le son doive s'affoiblir dans des tuyaux cylindriques. Il paroît au contraire qu'il doit se propager indéfiniment avec la même intensité, abstraction faite de l'affoiblissement que doit peut-être produire le frottement de l'air contre les tuyaux. Pour décider enfin la question, et savoir positivement si le son s'affoiblissoit dans une proportion aussi exagérée, je résolus de détruire ou d'atténuer toutes les causes de bruit étrangères et voisines qui pouvoient couvrir le son que je voulois observer. Je me rendis au lieu de l'expérience,

seul avec M. Martin, et deux ouvriers intelligens, et je choisis pour ces expériences les heures de la nuit les plus calmes, de une heure à quatre heures du matin.

Alors il se trouva que mes conjectures étoient fondées. Non-seulement on entendit les deux sons du marteau et du timbre assez distinctement pour en observer les intervalles, tels que je les ai rapportés ; mais la voix, même la plus basse, fut entendue de manière à distinguer parfaitement les paroles et à établir une conversation suivie sur tous les objets des expériences. Je voulus déterminer le ton auquel la voix cessoit d'être sensible, je ne pus pas y parvenir : les mots dits aussi bas que quand on parle en secret à l'oreille étoient reçus et appréciés, de sorte que pour ne pas s'entendre il n'y auroit eu qu'un moyen, celui de ne pas parler du tout.

D'après cette expérience, il ne paroît pas douteux que l'on pourroit aussi transmettre et recevoir distinctement des paroles à une distance plus considérable. Entre une demande et la réponse, il n'y auroit que le tems que le son emploie à se transmettre. Pour M. Martin et moi, à la distance de 951 mètres, ce tems étoit à-peu-près de 5,58.

Nous avons aussi constaté de nouveau que

les sons graves et les sons aigus se propagent avec une égale vîtesse, ce qui est conforme à la théorie, et ce qui a été observé plusieurs fois. Des airs de flûte joués à une des extrémités du canal se transmettoient à l'autre extrémité sans altération dans les intervalles des différentes intonations. Seulement il m'a paru que les sons très-aigus ne s'entendoient pas aussi bien que les sons graves, quelquefois même lorsqu'ils étoient extrêmement aigus je les perdois entièrement; quoique j'en entendisse d'autres plus graves que, par la nature de l'air, je savois être plus foibles que les premiers (1).

J'ai aussi remarqué qu'en parlant dans le tuyau, on entend sa propre voix répétée par plusieurs échos qui se succèdent à des intervalles de tems parfaitement égaux. Dans notre

(1) Depuis la lecture de ce Mémoire, je me suis assuré que la personne qui jouoit de la flûte, ayant la poitrine très-foible, a beaucoup de peine à pousser les sons aigus, et est le plus souvent obligée de les passer absolument. Il est donc tout simple, que je ne les aie pas entendus. Mais j'ai voulu laisser subsister cette particularité de ma première rédaction, pour que l'on voie que j'ai rapporté fidèlement les moindres détails de ces phénomènes, et afin que ma véracité dans cette circonstance confirme les autres résultats que j'ai observés.

dernière expérience j'en ai compté jusqu'à six, éloignés les uns des autres à fort peu près de 0'',5. Le dernier revenoit après un peu moins de 3'', c'est-à-dire dans le tems nécessaire pour que le son se fût propagé jusqu'à l'autre extrémité du tuyau. Ces phénomènes avoient lieu également aux deux extrémités du tuyau lorsqu'on y parle. Je m'en suis assuré en priant, par le tuyau, M. Martin de les observer, sans lui communiquer mes résultats; et les siens qu'il me transmit sur-le-champ par la même route, furent parfaitemant les mêmes. Le nombre des échos et leurs intervalles sont les mêmes, le tems total est le même aussi; mais celui à qui l'on parle n'entend jamais qu'un son.

Enfin les détonations capables de produire dans l'air un ébranlement considérable se transmettent à l'autre bout du tuyau avec une intensité proportionnée à leur force. Des coups de pistolet tirés à une des extrémités occasionnoient encore à l'autre une explosion considérable. L'air étoit chassé du tuyau avec assez de force pour produire sur la main un choc très-fort, pour jeter à plus de $\frac{1}{2}$ mètre hors du tuyau des corps légers que l'on y mettoit, et pour éteindre les lumières, quoique l'on fût à 950 mètres de distance du lieu où le coup étoit parti.

Sur le sulfure de plomb.

PAR M. DESCOSTILS.

De tous les travaux qui ont été publiés sur les sulfures métalliques, aucun, je crois, n'a eu pour objet l'action exercée sur ces composés par les fluides élastiques. M. Guenyveau, et depuis lui M. Gay-Lussac ont examiné, à la vérité, les changemens opérés dans les sulfures par le contact de l'air, aidé de la chaleur; mais leurs recherches ne se sont pas étendues aux autres gaz.

J'ai pensé qu'il pourroit être utile de connoître les effets produits sur les corps dont il s'agit, par les substances aériformes, et sur-tout par celles qui peuvent être dégagées pendant le traitement des mines sulfureuses. Il m'a semblé que leur action étant déterminée, on en pourroit déduire l'explication de plusieurs des phénomènes que présentent les opérations métallurgiques. J'ai entrepris, d'après cette considération, quelques expériences sur

ce sujet; j'exposesai dans cette Note les résultats que j'ai obtenus, en opérant sur le sulfure de plomb, et j'y joindrai le détail de plusieurs autres essais sur la même matière. Les faits que j'ai observés me paroissent expliquer plusieurs particularités du traitement du plomb sulfuré, et indiquer assez clairement la cause principale des différences que l'on remarque dans les quantités des produits que donne ce minérai, selon les méthodes que l'on emploie pour en extraire le métal.

Avant de décrire l'action des fluides élastiques sur le sulfure de plomb, il me paroît nécessaire de faire connoître de quelle manière il se comporte lorsqu'il est exposé à un feu violent dans des vaisseaux fermés.

Action de la chaleur.

Si on expose de la galène à une chaleur très-forte dans une cornue de grès lutée, à laquelle on ait adapté un tube de verre courbé qui plonge dans l'eau par son extrémité, seulement pour intercepter la communication avec l'air extérieur, bientôt il se manifeste une légère odeur d'acide sulfureux dont la formation doit

être attribuée à l'air atmosphérique contenu dans la cornue ; peu de tems après, l'intérieur du tube de verre se recouvre de goutelettes de soufre ; le soufre en se vaporisant paroît entraîner un peu de sulfure de plomb qui se dépose en poudre fine. Si on cesse de chauffer quand la quantité de soufre sublimé n'augmente plus sensiblement, et que l'on brise la cornue, on trouve dans le bec la plus grande partie du sulfure de plomb, une portion en petits cristaux, le reste en une masse compacte, très-fragile et très-éclatante dans sa cassure, et qui, par conséquent, n'a subi aucun changement dans la composition. Le résidu, non volatilisé, a l'aspect d'une matière parfaitement fondue ; sa fracture est encore brillante et lamelleuse ; mais déja il a un peu de ductilité, il se laisse couper au couteau, et une douce chaleur en fait écouler du plomb ductile ; c'est enfin un sous-sulfure analogue à celui qui est connu dans les fonderies sous le nom de matte de plomb (1).

(1) M. Guenyveau a obtenu un résidu semblable, (*Voy.* Journal des Mines, *tom.* 21, *pag.* 9) ; mais comme il avoit employé un creuset brasqué, on auroit pu attribuer le changement opéré dans la galène à la présence du charbon.

Ainsi par la chaleur seule la galène éprouve un commencement de décomposition. Une portion du soufre se sépare, le résidu est un sous-sulfure, et la plus grande portion de la galène est sublimée ; mais cette sublimation exige une chaleur très-violente et m'a paru différer beaucoup, sous ce rapport, de celle qui a eu lieu dans les expériences subséquentes, dans lesquelles j'ai soumis la galène à l'action d'un courant de gaz, et dont je vais rendre compte.

Action des gaz sur le sulfure de plomb.

L'appareil dont j'ai fait usage consistoit en un tube de porcelaine, dans lequel j'introduisois un poids déterminé de galène en petits fragmens. Ce tube traversoit un fourneau, de manière que les deux bouts excédoient les parois extérieures de 6 à 8 centimètres chacun. A l'une des extrémités j'avois adapté un tube de verre courbé qui plongeoit de quelques millimètres dans l'eau. Par l'autre extrémité, j'introduisois le gaz dont je voulois connoître les effets, et j'avois soin, toutes les fois que cela étoit possible, d'en faire passer d'abord dans l'appareil une assez grande quantité pour exclure tout l'air atmosphérique. Je chauffois

ensuite, et quand le tube étoit d'un rouge cerise, je le faisois traverser plus ou moins vîte par le courant de gaz.

Action du gaz acide sulfureux et de l'acide carbonique.

Je réunis ici les deux expériences faites avec ces deux acides différens, parce qu'ils m'ont paru n'avoir opéré aucun changement dans la composition de la galène (1). Leur effet s'est borné à entraîner une quantité considérable de cette substance qui a bientôt recouvert les parois intérieures du tube de verre, et dont le surplus s'est déposé en poudre impalpable dans l'eau, au milieu de laquelle plongeoit l'extrémité de ce tube.

En ne dégageant que lentement l'acide sulfureux, le sulfure de plomb n'est point sorti du tube de porcelaine; mais j'ai trouvé ensuite

(1) En opérant sur une très-petite quantité de galène avec l'acide carbonique, il est resté un petit bouton de plomb ductile; mais comme il s'étoit formé un peu d'acide sulfureux qui s'étoit dissous dans l'eau qui recevoit le tube de verre, peut-être cette décomposition d'une portion de sulfure étoit-elle due à la présence d'un peu d'air atmosphérique.

la portion de ce tube qui excédoit le fourneau, remplie de cristaux de sulfure de plomb très-fragile, et dont quelques-uns avoient jusqu'à trois millimètres de diamètre (1). La formation seule de ces cristaux prouve que le courant de gaz n'exerce pas seulement une action mécanique sur le sulfure de plomb, mais que ce dernier s'élève en vapeurs qui se condensent ensuite par le refroidissement, et forment des corps réguliers, si le dégagement des gaz est assez lent.

Action de la vapeur d'eau.

Les effets de la vapeur d'eau relativement à la volatilisation de la galène, sont analogues à ceux qui viennent d'être décrits. Flle l'entraîne de même en grande quantité; mais le résidu présente, outre le sulfure de plomb non altéré, du plomb métallique, et de l'oxide de plomb.

---

(1) Tous ces cristaux étoient incomplets sur le centre de chaque face. Il y en avoit même dont les arêtes seulement étoient formées, de sorte qu'ils présentoient six trémies réunies par leurs sommets.

On trouve quelquefois des cristaux de sulfure de plomb dans les crevasses de la maçonnerie des fourneaux de fusion. Ils sont probablement dus à une cause analoge.

Pendant l'opération on peut recueillir de l'hydrogène et de l'acide sulfureux. Ces résultats pouvant provenir de plusieurs causes, il est difficile d'indiquer la véritable ; mais il est à remarquer que la vapeur d'eau détermine comme les autres gaz, la vaporisation du sulfure de plomb.

Action de l'hydrogène.

L'hydrogène entraîne comme les gaz précédens, lorsque le courant est rapide, une portion de sulfure de plomb, mais la plus grande quantité se trouve réduite à l'état de plomb ductile par la soustraction du soufre qui se combine à l'hydrogène, et forme de l'hydrogène sulfuré (1). Il est à remarquer, au surplus, que pour opérer cette décomposition, il est nécessaire que la chaleur ait une certaine intensité; car la galène n'a été convertie

(1) M. Klaproth en distillant la mine hépatique de mercure d'Idria, a obtenu un effet analogue qu'il a attribué à l'action du charbon, soit sur la petite quantité d'oxigène qui peut être combinée au mercure, soit sur le soufre avec lequel il formeroit du soufre carburé. *Journ. des Mines*, tom. 19, pag. 320.

en plomb pur que dans la portion du tube de porcelaine qui se trouvoit comprise entre les parois intérieures du fourneau (1). La partie excédente n'étoit tapissée que de sulfure de plomb.

---

(1) Cette décomposition indique l'origine de l'odeur d'hydrogène sulfuré que répandent les grillages de galène, opérés en plein air, par le moyen du bois ou du charbon humide, et prouve que cette odeur n'est point un indice du mélange des pyrites. Ce n'est pas, à la vérité de l'hydrogène pur qui se dégage dans ces circonstances; mais les chimistes hollandais ont prouvé que les gaz hydrogènes carburés avoient la propriété de former de l'hydrogène sulfuré (en déposant du charbon), par leur contact avec le soufre à une haute température. Il paroît même que cet effet à lieu plus facilement avec l'hydrogène carburé qu'avec l'hydrogène pur, puisqu'ils n'ont pu obtenir d'hydrogène sulfuré avec ce dernier. (*Voyez* Thomson, *tom.* 1, *pag.* 99.) Je présume que cela tenoit au degré de chaleur qu'ils ont employé; car M. Gengembre, comme ils l'observent eux-mêmes (*Journ. de physique*, tom. 40, pag. 414), avoit eu un autre résultat en fondant du soufre sous une cloche pleine de gaz hydrogène, par les rayons du soleil rassemblés au foyer d'une lentille; et j'ai obtenu aussi de l'hydrogène sulfuré en faisant passer de l'hydrogène sur du soufre fondu dans un tube de porcelaine. Je crois me rappeler aussi avoir vu faire à M. Vauquelin la même expérience avec le même résultat, il y a une quinzaine d'années, dans une leçon à l'Ecole polytechnique.

Action de l'air atmosphérique.

M. Guenyveau a fait voir que par l'action lente de l'air et de la chaleur, le sulfure de plomb pouvoit être converti presqu'en totalité en sulfate ; mais si au lieu de laisser agir lentement l'air, on le fait passer avec rapidité sur de la galène chauffée au rouge, on voit s'élever de l'extrémité du tube par où sort le courant, une fumée blanche et épaisse qui a une forte odeur d'acide sulfureux, et qui dépose bientôt sur les corps qu'elle touche une poussière blanche et fine, qui n'est autre chose que du sulfate de plomb, mêlé peut-être avec un peu de sulfite. C'est la même matière qui compose les torrens de fumée blanche qui s'élèvent des fourneaux où l'on traite le plomb, et dont M. Proust a le premier, je crois, fait connoître la nature (1).

Après un certain tems, ces fumées cessent presqu'entièrement, et si l'on examine la substance restée dans le tube, on trouve que c'est du plomb pur. On en retire ainsi un poids à-peu-près égal à la moitié de celui de la galène soumise à l'expérience.

---

(1) *Journal de phys.*, tom. 30, pag. 395.

Si dans cette circonstance la matière entraînée par le courant de gaz n'est pas de même nature que celle qui a été sublimée dans les expériences précédentes, il est évident que cela est dû à l'action exercée par l'oxigène sur les molécules du sulfure de plomb aussitôt qu'elles sont séparées de la masse solide, exposées en même tems à la chaleur et à l'oxigène, elles doivent être converties immédiatement en sulfate. Il me paroît probable que l'azote et l'acide sulfureux qui se forme favorisent la volatilisation de la galène ; cependant l'oxigène seul produit un effet semblable, ce qui prouve de nouveau que le sulfure de plomb donne des vapeurs à une chaleur assez foible. Ces vapeurs sont converties en sulfate ou entraînées à l'état de sulfure, selon qu'elles sont ou ne sont pas en contact avec l'oxigène : ainsi il n'y a pas de doute que toute la galène sublimée dans les expériences précédentes ne se fût convertie en sulfate, si elle eût été mise en contact avec l'oxigène au moment même où elle venoit de se réduire en vapeur. Ceci se trouve confirmé par l'expérience suivante.

Action du mélange d'air atmosphérique et du gaz acide sulfureux.

Si au lieu d'air atmosphérique seul on emploie un courant composé d'air atmosphérique et d'acide sulfureux, on a des résultats semblables à ceux de l'expérience précédente, avec cette différence cependant, que la quantité de plomb métallique qui reste dans le tube est proportionnellement beaucoup moins considérable. Ici l'acide sulfureux mêlé à l'air atmosphérique, détermine bien une plus forte vaporisation de la galène, mais elle se trouve aussitôt convertie en sulfate de plomb.

D'après les observations qui viennent d'être rapportées, on peut, je pense, établir comme un fait certain que la sublimation du sulfure de plomb est singulièrement favorisée par un courant d'un gaz quelconque qui peut d'ailleurs agir par ses propriétés chimiques. Cet effet qui dépend de la faculté que présente la galène de se vaporiser en partie en vaisseaux clos, est une nouvelle preuve de la généralité de ce phénomène, sur lequel M. Gay-Lussac, dans son

Mémoire sur la vaporisation des corps (1), a le premier appelé l'attention des chimistes, et c'est en même tems un des exemples les plus frappans que l'on puisse citer.

Le plomb comme on peut le conclure des expériences mêmes qui viennent d'être décrites ne se sublime pas à beaucoup près avec la même facilité.

Le sulfate de plomb ne paroît éprouver aucune action de ce genre de la part des gaz auxquels on l'expose. Seulement quelques-uns agissent sur lui chimiquement; ainsi à une température assez basse l'hydrogène le réduit en sulfure, et il agit ensuite comme il a été dit plus haut.

Si l'on réfléchit maintenant à la faculté qu'ont les gaz de favoriser la vaporisation de la galène, on concevra facilement quelle perte doit produire leur action dans le traitement de ce minérai, et combien, par conséquent, il est désavantageux de séparer le soufre à l'état d'acide sulfureux. Aussi tous les procédés dans

(1) Mémoires d'Arcueil, *tom.* 1er., *pag.* 204.

lesquels cet acide se dégage, font éprouver un déchet considérable. Dans les fourneaux à réverbère, par exemple, où l'on grille le sulfure de plomb, et où l'acide sulfureux est produit ou par l'action directe de l'air atmosphérique sur le sulfure, ou par la réaction d'une portion de sulfate sur le sulfure (1), les cheminées s'engorgent en peu de tems et se trouvent remplies de sulfate de plomb, ce qui n'est qu'une foible portion de la quantité qui se dégage en fumées.

Dans les fourneaux à manche, la perte doit être et est, en effet, beaucoup plus forte; car il est évident que la chaleur étant beaucoup plus intense, le vent des soufflets doit

(1) Cette réaction que M. Guenyveau a fait connoître (*Journ. des Mines*, tom. 21, pag. 16 et suiv.) produit d'après lui, selon les proportions employées, un mélange d'oxide et de sulfate, ou d'oxide et de sulfure; mais ce dernier résultat ne s'obtient, avec les proportions qu'il indique que lorsque la chaleur n'a point été vive. En chauffant peu j'ai obtenu les résultats qu'il annonce; mais avec un degré de feu plus considérable, j'ai eu du plomb ductile. Les mêmes effets se produisent avec un mélange direct d'oxide et de sulfure de plomb. Dans le cas où la chaleur n'est point assez forte pour décomposer la galène, cette dernière se présente comme une masse très-bien fondue, et sa surface offre une multitude de petits cubes saillans et parfaitement réguliers.

agir non-seulement sur le sulfure, mais même sur le plomb ; aussi dans quelques fonderies où l'on fait usage de cette espèce de fourneau, pour fondre la mine grillée, on répand chaque année des milliers de quintaux de plomb dans l'atmosphère. Il est possible que les scories que l'on a coutume de mêler au minérai grillé, s'opposent jusqu'à un certain point à cet effet qu'il faut bien distinguer de l'effet purement mécanique du vent des soufflets. Mais dans ce cas si le sulfate est abondant, comme cela est inévitable, ou que la mine soit mal grillée, c'est-à-dire, qu'il y reste beaucoup de sulfure, les fourneaux donnent une grande quantité de mattes de plomb ou plomb sous-sulfuré qu'il faut repasser à la fonte, ce qui occasionne de nouveaux déchets.

Par tout ce qui précède on doit juger que la manière la plus profitable de traiter les mines de plomb sulfureuses, est de les décomposer par une substance qui absorbe le soufre sans donner naissance à aucun produit gazeux. Le fer est employé à cet usage dans beaucoup d'usines, et c'est je crois le meilleur intermède dont on puisse se servir ; mais dans ce cas même, il est important d'empêcher le contact de l'air des soufflets sur le mélange avant que

la décomposition ait eu lieu. Les scories que l'on ajoute n'ont pas le même inconvénient que dans le procédé où l'on fond la mine sans fer, puisque ce dernier absorbe le soufre au milieu même du mélange en fusion. Cependant il est impossible que toute la galène soit mise à l'abri du courant d'air, et dans ce cas il y aura une perte notable, si l'on en juge par la différence de résultat des expériences suivantes.

Si, dans une cornue disposée comme celle dans laquelle on a soumis la galène seule à une vive chaleur, on chauffe un mélange de dix parties de sulfure de plomb et de trois de limaille de fer, on obtient à peine quelques traces de galène sublimée, pourvu que la cornue soutienne l'impression du feu; mais si elle se fend, il se dégage aussitôt une fumée noire et abondante qui est du sulfure de plomb, parce qu'à l'extrémité du tube elle est déja trop froide pour se convertir en sulfate (1).

(1) On obtient un résultat analogue lorsque la galène est seule; si la cornue se fend le sulfure de plomb se vaporise en entier, et si on arrête avant qu'il soit entièrement sublimé, la portion qui reste est dure et fragile et ne paroît point avoir subi de décomposition partielle.

Pour éviter un pareil inconvénient, il faudroit que le mélange de fer et de galène fût exposé à la chaleur sans être frappé par le courant d'air. Un fourneau à réverbère me paroîtroit le meilleur à employer pour atteindre ce but. Il suffiroit de recouvrir le mélange de fer et de galène d'une légère couche de matière facilement vitrifiable. Alors on n'auroit presqu'aucunes pertes à craindre.

Malheureusement le fer dans beaucoup d'endroits est d'un prix trop élevé pour que l'on puisse l'employer dans ce travail. Je ne crois pas qu'il soit possible de le remplacer avec un succès entier par ses oxides; car le dégagement de l'acide sulfureux occasionneroit nécessairement une grande perte. En ajoutant au mélange une certaine dose de charbon en poudre, l'acide carbonique pourroit de même entraîner beaucoup de galène. Il seroit peut-être possible d'éviter ces inconvéniens, et d'employer avec avantage une mine de fer très-riche en oxide. Il suffiroit de réduire le fer à l'état métallique par une opération préliminaire. Cette opération consisteroit à briser la mine en petits fragmens, à la mêler ensuite avec de la poussière de charbon, et à la chauffer au rouge seulement pendant quelques

heures. On sait que le fer passe ainsi à l'état ductile. Je ne sais jusqu'à quel point cette opération seroit facile à exécuter, et je ne la propose qu'avec beaucoup de défiance; elle me paroît néanmoins mériter que l'on fasse quelques essais pour reconnoître la possibilité de la mettre en pratique.

NOTES

Sur divers objets.

Par M. C. L. Berthollet.

I.

Sur la chaleur produite par le choc et la compression.

Il y a quelques années que, dans l'espérance de jeter du jour sur l'origine de la chaleur, qui provient de la compression et du frottement (1), je formai le projet d'examiner, à l'aide d'un balancier, les effets de la compression des métaux ; je m'adressai à M. Gengembre pour avoir la disposition d'un balancier de la Monnaie, et je priai MM. Pictet et Biot de concourir avec moi à ces expériences. Elles

(1) *Voyez* Stat. chim., tom. 1, pag. 247.

furent suivies, pendant quelque tems, avec toute l'exactitude que l'on pouvoit attendre de mes savans amis; mais elles furent interrompues et abandonnées avant que d'être conduites au terme que je desirois; néanmoins je me détermine à présenter les résultats de quelques-unes de ces expériences.

Je fis préparer des flaons d'or, d'argent, de cuivre, de fer et de bronze, tous de même dimension, pour les soumettre à l'action du balancier; mais les expériences furent principalement exécutées avec ceux d'argent et de cuivre.

Pour déterminer la chaleur que les pièces de métal acquéroient par le choc du balancier, on se servoit d'abord d'un thermomètre applati, mais on préféra bientôt de jeter promptement la pièce dans une quantité d'eau suffisante pour la recouvrir; on avoit reconnu par des expériences préliminaires le rapport qui se trouve entre la chaleur acquise par un certain poids d'eau et la température d'un poids donné de chaque métal qu'on y plonge : on jugeoit donc par la chaleur que l'eau prenoit, en comparant son poids avec celui du métal, de la température à laquelle le métal avoit été élevé.

On soumettoit une pièce aux coups d'un

balancier mis en mouvement par deux hommes forts et habitués à ce travail; on déterminoit la chaleur acquise; on laissoit reprendre à la pièce une température exactement semblable à celle du balancier; on lui faisoit subir un nouveau coup, et on faisoit une troisième opération avec les mêmes précautions.

Afin de ne pas se tromper sur la température acquise, on éprouvoit au thermomètre une pièce semblable que l'on avoit laissée quelque tems sous le balancier, pour en prendre exactement la température, et l'on notoit la chaleur que donnoit la pièce frappée.

Expérience faite avec deux pièces de cuivre.

		Accroissement de température exprimée en degrés du therm. cent.
Premier coup....	1re. pièce............	9°,69
	2e. pièce............	11 ,56
Second coup.....	1re. pièce............	4 ,06
	2e. pièce............	2, 5
Troisième coup...	1re. pièce............	1 ,06
	2e. pièce............	0 ,81

La quantité totale de chaleur dégagée des deux flaons est à-peu-près égale; car en ajoutant les nombres, on trouve

Pour la première pièce . . . . 14°,81.
Pour la seconde pièce . . . . 14,87.

Expérience faite avec deux pièces d'argent.

		Accroissement de température exprimée en degrés du therm. cent.
Premier coup....	1re. pièce...........	3°,44
	2e. pièce...........	4,06
Second coup.....	1re. pièce...........	3,25
	2e. pièce...........	1,19
Troisième coup..	1re. pièce...........	1,50
	2e. pièce...........	1,12
	Total pour la 1re. pièce..	8,19
	pour la 2e. pièce..	6,37

Plusieurs autres épreuves ont donné des résultats analogues.

Mais après trois chocs du balancier les pièces frappées de nouveau, ou n'ont pas acquis de chaleur sensible, ou elles n'ont pris qu'un degré inférieur à celui qu'a produit le troisième choc.

L'or a donné une chaleur encore plus foible que celle de l'argent.

On a après cela cherché à connoître le rapport qui se trouve entre les effets précédens et la condensation du volume de chaque métal. On a pris la pesanteur spécifique de la pièce d'or

à 8° du thermomètre centigrade. Elle a été de 19,2357 : on a recuit cette pièce ; sa pesanteur spécifique est devenue 19,2240. Après l'avoir tournée pour la polir, sa pesanteur spécifique a été 19,2390 ; ensuite on l'a frappée, et sa pesanteur spécifique a été 19,2487.

Pièce d'argent	10.4667.
Pièce d'argent recuite	10,4465.
Pièce d'argent frappée.	10.4838.
Pièce de cuivre.	8.8529.
Pièce de cuivre frappée	8.8898.
Pièce de cuivre frappée une seconde fois.	8.9081.

Si l'on compare les expériences précédentes, on voit qu'indépendamment de la différence des pesanteurs spécifiques des métaux, l'or éprouve par la compression causée par le choc une condensation moindre que l'argent, et celui-ci une plus petite que le cuivre ; et que la chaleur qui se dégage est en rapport avec le changement de dimension. Mais il faut comparer la pièce de cuivre avec celle d'argent et celle d'or, en les considérant toutes trois dans l'état où elles sont quand elles ont été réduites en flaon, et alors elles ont déja éprouvé la compression d'un laminoir, parce qu'on n'a pu donner au cuivre sa plus grande dilatation

par le recuit qui en altère la surface. Le recuit en produisant un plus grand état de dilatation, diminue la roideur et la ténacité qui étoient dues à la compression du métal, et il augmente en même tems la proportion de calorique qui varie avec les dimensions.

On a frappé en virole des pièces d'une dimension égale aux précédentes, mais la chaleur dégagée a été moins considérable, et la pesanteur spécifique a reçu moins d'augmentation que lorsque les pièces étoient libres; sans doute parce que dans le dernier cas, les parties peuvent se rapprocher davantage en glissant les unes sur les autres.

Dans le commencement de nos expériences, nous nous servions du cuivre, et nous avions déja bien constaté qu'il s'en dégageoit de la chaleur par le choc, lorsque, toutes les circonstances paroissant égales, au lieu de chaleur nous eûmes production de froid. Nous vérifiâmes la température de tous les objets qui pouvoient avoir de l'influence, et nous trouvâmes, en employant un thermomètre très-sensible de M. Pictet dont on a fait usage dans tout le cours des expériences, que la masse du balancier se trouvoit à-peu-près un demi-degré au-dessous de la température du cuivre:

on dirigea les expériences vers cet objet, et on s'assura que la communication de température se fait d'une manière beaucoup plus rapide au moyen du choc et de la compression, que lorsque les corps sont en simple contact. Depuis lors nous prîmes toutes les précautions nécessaires pour que le balancier et les pièces métalliques fussent à la même température, avant de faire agir le balancier.

Il résulte de ce qui précède, que la chaleur qui est produite par le choc et la compression dans les corps qui n'éprouvent pas de changement chimique est uniquement due aux changemens de dimension qu'éprouvent ces corps, et lorsque les dimensions ne peuvent plus être diminuées, le choc quelque violent qu'il soit ne cause point de chaleur : les solides deviennent alors semblables aux liquides qui peuvent éprouver des chocs violens et répétés sans changer de température : car il me paroît naturel d'attribuer le petit dégagement de chaleur qu'on a pu observer dans les pièces qui avoient subi trois opérations, ou à une petite condensation qu pouvoit encore y être produite, ou à l'effet des parties élastiques du balancier qui avoient pu se rétablir après le choc; 2°. que la communication de la chaleur se fait beaucoup

plus rapidement par une forte compression que par le simple contact; d'où il suit que dans nos expériences nous n'avons pu obtenir qu'une petite partie de l'effet du dégagement de la chaleur produit par la compression; mais cette partie doit se trouver en rapport avec l'effet total.

I I.

Sur les bézoards orientaux.

Les bézoards avoient, selon Kempfer, un prix si élevé, en Perse même, qu'il ne croyoit pas que de son tems il en fût parvenu un seul véritable en Europe : la plupart du moins de ceux qui y ont été transportés jusqu'à présent sont artificiels ; quelques-uns sont formés de fragmens ou de petits bézoards réunis, et d'autres sont des composés artificiels. Je me suis trouvé dans une circonstance heureuse pour examiner ces concrétions d'un choix qui ne laisse aucun doute : parmi les présens envoyés par le roi de Perse à S. M. l'Empereur et Roi, se trouvoient trois bézoards : Sa Majesté a pensé que la plus grande utilité qu'on pût tirer de ces bézoards, étoit de les soumettre

à l'analyse chimique; elle a bien voulu m'en charger. Je vais présenter les résultats de mes expériences.

Ces bézoards étoient de couleur vert-noir à l'extérieur, et bruns dans l'intérieur : ils avoient une forme ovoïde, et leur surface étoit très-polie : ils étoient formés de couches concentriques irrégulières : on a trouvé, dans l'intérieur de l'un, un amas de paille et d'autres petits débris de végétaux, qui formoient comme un noyau alongé, un peu séparé de l'enveloppe extérieure qui avoit près de deux centimètres d'épaisseur: un autre formoit une masse composée de couches, au milieu desquelles se trouvoit un brin de bois de la grosseur d'une épingle ordinaire :un morceau homogène avoit la pesanteur spécifique de 1463, celle de l'eau étant 1000 (1).

Le bézoard, réduit en poudre très-fine, n'a rien cédé à l'eau dans laquelle il a bouilli

(1) Les apparences de ces bézoards avoient peu de différence avec les caractères que MM. Fourcroy et Vauquelin attribuent, dans leur beau travail sur les concrétions animales (Ann. du Mus. d'Hist. natur. tom. IV), à la première espèce *des bézoards intestinaux résineux*; mais l'analyse qu'ils donnent établit une grande différence entre eux.

longtems : cette eau étoit cependant un peu colorée en vert, mais sans saveur sensible. Les réactifs n'y ont manifesté la présence d'aucune des substances dont on pouvoit y soupçonner l'existence; évaporée à siccité, elle n'a presque pas donné de résidu.

L'alcool qui a bouilli longtems sur la poudre de bézoard, a pris également une légère couleur verte; il n'a point été troublé par l'addition de l'eau; évaporé jusqu'à siccité, il n'a pas laissé de résidu appréciable.

L'acide muriatique d'une concentration médiocre n'a pas agi sensiblement sur le bézoard; mais l'acide nitrique concentré l'a dissous avec une effervescence vive; il a pris une couleur rouge orangée; mais on n'a point reconnu d'acide oxalique dans cette dissolution, et on n'a pu en retirer du jaune amer.

La potasse a dissous facilement la poudre de bézoard; la dissolution étoit d'une couleur brune foncée, et l'acide muriatique en a précipité la substance du bézoard, sans qu'elle ait paru avoir subi aucune altération.

On a distillé, à un feu gradué, 12 grammes de bézoard réduit en poudre fine : il est passé dans le récipient une petite quantité d'une substance jaune qui s'est sublimée en partie,

et dont l'autre partie étoit recouverte d'un peu de liquide, sur lequel surnageoient quelques gouttes d'huile : le liquide donnoit des indices d'acidité et ressembloit à un foible acide pyroligneux : la chaux en a dégagé des vapeurs ammoniacales à peine sensibles.

Lorsqu'on met du bézoard sur un charbon ardent, il brûle, mais en donnant très-peu de flamme ; il s'élève, sur la partie la plus éloignée du charbon, un peu de matière jaune : lorsqu'on expose du bézoard en poudre dans une petite cuiller de platine, au jet du chalumeau, il brûle vivement, mais sans flamme, et autour il se forme de cette matière jaune, qui, exposée ensuite au jet de la flamme, se charbonne et brûle. Il paroît donc que la matière jaune n'est qu'une portion du bézoard peu altérée qui se sublime, et qui, exposée de nouveau à l'action du feu, se réduit en charbon et se consume comme le reste : les 12 grammes de bézoard ont laissé dans la cornue 4,320 gr. de charbon, lequel a produit par l'incinération 0,600 gr. de cendres, qui, par la lotion de l'eau distillée, se sont réduites à 0,430 : la dissolution par l'eau a laissé, par l'évaporation, un résidu formé de cristaux, mais si confus et en si petite quantité qu'on n'a pu en

distinguer la nature ; on les a redissous, et on a reconnu par le nitrate d'argent, le muriate de barite et la dissolution de platine, que ce ne pouvoit être que du sulfate de soude avec une petite proportion de muriate de soude.

Le résidu de la lixiviation a été soumis à l'action de l'acide muriatique foible : tout a été dissous avec effervescence, excepté 0,086 gr. de silice : la dissolution muriatique a donné, par le moyen de l'ammoniaque, un précipité qui, recueilli sur un filtre et convenablement séché, a pesé 0,095 gr. : il a paru être du phosphate de chaux ; ensuite le carbonate de soude a formé un précipité, qui, étant séché, a pesé 0,151, et qui étoit du carbonate de chaux : perte 0,098. Une seconde opération a donné des produits à très-peu-près semblables.

On voit, par l'analyse précédente, que les bézoards, tels que ceux que j'ai examinés, n'ont pas de ressemblance avec les autres concrétions animales, et qu'ils donnent exactement les produits des substances végétales et particulièrement ceux du bois.

Comme le bois, ils donnent une grande proportion de charbon, et ils présentent les plus grands rapports avec lui, lorsqu'on les soumet à l'action de l'eau, de l'alcool, des acides et

principalement des alcalis. Je citerai à cette occasion un passage de Thomson, dans lequel il décrit les propriétés de la substance ligneuse : « cette substance est insoluble dans l'eau et « dans l'alcool : les alcalis fixes lui donnent, « à l'aide de la chaleur, une couleur brune « foncée : ils la ramollissent et la décomposent : « une dissolution alcaline foible la dissout sans « en altérer la nature, et on peut l'en préci- « piter de nouveau par un acide. Cette pro- « priété rend le bois susceptible d'être faci- « lement séparé de la plupart des autres prin- « cipes végétaux, puisqu'il n'y en a que très- « peu qui soient solubles dans les lessives al- « calines foibles (1). »

On reconnoît donc dans le bézoard la substance ligneuse dont l'animal dans lequel on le trouve, s'est nourri : cette concrétion n'a pu se former que dans l'estomac ; car si elle s'étoit produite dans les intestins, on n'y trouveroit pas des brins de paille assez longs et conservés dans leur intégrité : elle auroit reçu quelque altération dans sa nature végétale, et elle se seroit imprégnée de quelque matière animale.

On diroit que la substance ligneuse ramollie,

---

(1) Syst. de chim., tom. 8, pag. 321.

et pour ainsi dire dissoute par le premier effet de la digestion, s'est consolidée de nouveau autour d'un corps qui a favorisé sa séparation, et que ses molécules ont pu se condenser et former un tissu plus serré que celui du bois, et prendre une pesanteur spécifique plus grande et l'apparence d'une pierre.

Si l'on considère la nature des sels que le bézoard a laissés par l'incinération, on peut conjecturer que les arbrisseaux qui ont servi d'aliment à l'animal dans lequel il s'est formé, ont pris leur croissance dans ces terrains qui ne contiennent que des sels à base de soude, tels qu'effectivement il y en a plusieurs en Perse.

III.

Sur les changemens que la respiration produit dans l'air.

Les recherches importantes qui ont été faites par les plus célèbres chimistes sur les changemens que la respiration produit dans l'air, laissent encore quelques lacunes à remplir, quelques doutes à éclaircir.

Le gaz oxigène qui se change en acide carbonique dans le poumon, et qui, par là, donne

naissance à la chaleur animale, est-il uniquement employé à la production de l'acide carbonique, en sorte que le volume de l'acide carbonique égale celui de l'oxigène qui a disparu, ou bien l'oxigène éprouve-t-il une diminution qui ne réponde pas exactement à la quantité d'acide carbonique qui se forme ?

Les opinions des différens observateurs se trouvent partagées sur cette question. Lavoisier et Goodwin admettent une diminution dans le volume de l'oxigène. Davy (1) sur-tout a fait beaucoup d'expériences qui paroissent établir cette diminution. Dans l'une de ces expériences, 161 pouces cubiques d'air atmosphérique, ont été réduits, par une respiration d'une minute, à 152 ; de sorte que 9 pouces cubiques avoient disparu, quoiqu'il restât encore dans l'air la moitié du gaz oxigène dans son état naturel.

D'un autre côté, Crawford n'a pas admis de diminution de volume ; et, MM. Allen et Pepys qui ont lu, il y a peu de tems, à la Société Royale, des observations dans lesquelles ils ont apporté une grande précision, n'en ont point observé, selon ce qui m'en a été rapporté. Thomson, qui a aussi fait des expériences sur

(1) Researches chem., pag. 435.

cet objet, a observé que la diminution de volume n'est pas constante, et il la regarde comme un effet étranger à la respiration (1).

Davy, après avoir analysé l'air expiré, et après avoir fait une correction relative à la portion d'air qui reste dans le poumon, conclut, que dans l'expérience dont j'ai parlé, et qui fut confirmée par trois autres, il se fit une absorption de 5,1 de gaz azote, qu'il se consomma 23,9 d'oxigène, et qu'il se produisit 12 pouces d'acide carbonique; en sorte, qu'outre la diminution du volume de l'oxigène, il admet une absorption assez considérable d'azote.

Dans une expérience sur une souris qu'il fit respirer dans 15 pouces cubiques d'air, il y eut une production de deux pouces cubiques de gaz acide carbonique, une consommation de 2,6 d'oxigène, et seulement une perte de 0,4 d'azote. Priestley avoit cru appercevoir une perte de gaz azote dans la respiration: MM. Allen et Pepys, dit-on, n'en ont point observé.

Je présente, dans un tableau, les résultats des expériences que j'ai faites sur cet objet, pour qu'on puisse les balancer avec ceux des autres observateurs.

(1) Syst. de chim., tom. 9.

Les expériences ont été exécutées en faisant respirer des animaux dans le manomètre qui est décrit dans le premier volume des Mémoires d'Arcueil, avec la seule différence qu'au lieu du baromètre, on avoit ajusté, à l'ouverture par laquelle il est introduit, un tube recourbé ; la courbure qui étoit inférieure étoit remplie de mercure ; l'extrémité extérieure du tube étoit ouverte, et le mercure recevoit les impressions de l'air extérieur et celle de l'air intérieur. En comparant donc son élévation avec celle d'un baromètre très-exact, qu'on observoit au commencement et à la fin de l'opération, on jugeoit, par la hauteur du mercure au-dessus du niveau, des changemens d'élasticité qui s'opéroient dans le manomètre. Ces observations ont exigé des corrections 1°. pour les différences de température indiquées par le thermomètre suspendu dans l'intérieur du manomètre ; 2°. pour les changemens d'élévation dans le baromètre. On a aussi fait les corrections qu'exigeoit l'humidité contenue dans l'air selon la température, en supposant cet air saturé d'humidité au commencement de l'expérience, ce qui s'éloigne un peu de la réalité : à la fin il l'étoit indubitablement ; mais on n'a pas besoin, dans ce mode d'expérience, de faire des suppositions pour

évaluer la quantité, et les proportions des gaz contenus dans le poumon avant et après l'opération.

La contenance du manomètre étoit de 28,912 décimètres cubes : on pouvoit reconnoître sans hésitation un changement d'un millième dans le volume de l'air qu'il renfermoit.

On a ordinairement laissé l'animal dans le manomètre jusqu'à ce qu'il donnât des indices de défaillance ; alors on retiroit une portion de l'air par le moyen indiqué dans la description du manomètre, et on faisoit l'analyse de cet air.

Le tube qui, dans cette opération, devoit recevoir l'air destiné à l'épreuve chimique, étoit rempli d'eau. On l'a rempli une fois de mercure pour reconnoître si l'eau que l'air venoit remplacer, n'absorboit pas d'acide carbonique. Mais le résultat a été absolument le même, en sorte que dans le passage instantané, l'eau n'enlève pas sensiblement d'acide carbonique à l'air. On a donc continué à se servir d'eau.

Pour reconnoître les changemens survenus dans l'élasticité de l'air contenu dans le manomètre on a exécuté exactement les mêmes calculs qui se trouvent dans l'exemple cité dans

le premier volume, pag. 294. Ce sont les résultats de ces calculs qui se trouvent dans la dernière colonne du tableau.

En examinant le tableau, on observe que dans toutes les expériences il y a eu une diminution dans l'air indiquée par la colonne de mercure, diminution qui se manifestoit dès le commencement de l'expérience, et qu'il faut attribuer au gaz oxigène; mais elle a été moins considérable que dans les observations de M. Davy, que j'ai rapportées; quoique la proportion d'acide carbonique formé ait été ordinairement beaucoup plus grande.

Pour ce qui regarde le gaz azote, il n'y a aucun indice de son absorption, mais toutes les expériences, excepté celle de *F*, paroissent en indiquer une légère augmentation; car pour reconnoître sa quantité réelle, il faut ajouter au volume de gaz qui a été employé dans l'analyse, celui de l'oxigène qui a disparu, et qui est indiqué par la diminution de l'élasticité de l'air du manomètre, et notée dans la dernière colonne du tableau. Or, en faisant cette opération et en admettant que 100 parties d'air atmosphérique contiennent 79 de gaz azote; par exemple, dans la colonne première, il reste un excès d'azote de 0,38 sur 100 d'air, et comme

cette augmentation apparente du volume de l'azote ne souffre qu'une petite exception de l'expérience *F*, je la regarderai comme un fait général.

On s'est assuré que cette petite augmentation qu'on commence à observer, même lorsque l'animal n'a respiré que peu de tems, n'est pas due au gaz inflammable qui proviendroit de la respiration ; car le gaz respiré ayant été mêlé avec des proportions déterminées d'oxigène et d'hydrogène, la détonation y a produit précisément la diminution que devoit donner la quantité du gaz hydrogène ajouté. Mais elle me paroît pouvoir s'expliquer 1°. par l'humidité dont l'air étoit plus saturé à la fin qu'avant que l'animal y eût respiré, et par la vapeur vésiculaire qui obscurcissoit l'intérieur du manomètre, assez pour rendre quelquefois difficile l'observation du thermomètre ; 2°. par une chaleur plus grande près du corps de l'animal, et sur-tout dans l'air retenu dans ses poils, que dans celui qui environnoit le thermomètre qui pendoit au-dessus de lui, en sorte que la diminution réelle de l'oxigène a dû être un peu plus grande que celle qui est notée dans le tableau.

Animal soumis à l'expérience.	Tems qu'a duré l'expér.	Baromètre. au commencement.	Baromètre. à la fin.	Therm. centig. au commencement.	Therm. centig. à la fin.	Variation du manomètre à la fin de l'exp.		Analyse de l'air du manomètre. oxigène sur 100 en vol.	Analyse de l'air du manomètre. acide carbonique sur 100 en vol.	Analyse de l'air du manomètre. Azote sur 100 en vol.	Oxigène absorbé dans l'expér. sur 100.	diminution indiquée par le manomètre et leth. cent. sur 100.
A Cochon d'Inde.	1h. 30′	m 0,7610	m 0,7610	19° 5	21° 5	élevé ment	m 0,002	14,40	5,53	80 07	1,07	0 69
B Cochon d'Inde.	4	0,7596	0,7596	20 5	23	baiss ent	0,008	11,54	6 54	82,29	2,92	2,18
C Cochon d'Inde.	4 30	0,7590	0,7593	21 5	24	*A*	0,012	8,59	9,31	82,10	3,10	2,88
D Cochon d'Inde.	4	0,7593	0,7590	20	21 5	*A*	0,010	11,38	5,85	82,77	3,77	2,00
E 2 cochs. d'Inde.	3 30	0,7580	0,7570	17 5	21 5	*E*	0,002	7,43	9,87	82,70	3,70	1,54
F lapin.......	3 30	0,7505	0,7500	20	21	*A*	0,022	6,34	11,70	81,96	2,96	3,35
G lapin.......	3	0,7506	0,7500	14	18 5	*A*	0,012	7,91	9,00	83,09	4,09	3,70
H lapin.......	3 40	0,7665	0,7655	17	18	*A*	0,016	5,65	11,56	82,89	3,89	2,42
I lapin.......	3 45	0,7614	0,7614	15 5	17	*A*	0,014	3,45	13,82	82,73	3,73	2,53
K lapin.......	2 30	0,7595	0,7590	14	16	*A*	0,016	6,75	10,77	82,48	3,48	3,02

La partie d'oxigène qui disparoît dans la respiration, d'après ces expériences, sert à former de l'eau avec de l'hydrogène qui se combine avec elle, comme dans la combustion du charbon, ou bien elle se combine avec le sang du poumon; aucun fait, jusqu'à présent, ne peut décider entre ces deux hypothèses.

On a soumis des oiseaux à l'expérience; mais on y a renoncé : 1°. parce qu'ils sont trop promptement affectés de l'altération de l'air; 2°. parce que leur respiration donnoit lieu à une nébulosité qui rendoit trop difficile l'observation du thermomètre intérieur; néanmoins les résultats ont été analogues à ceux qui sont présentés dans le tableau.

Enfin, j'ai cherché à comparer les effets que produit le sang : on mettoit dans le manomètre du sang récent, mais coagulé; on en séparoit la tranche supérieure, et on le jetoit aussitôt dans le manomètre où il acquéroit une couleur vermeille : on l'y laissoit 24 heures avant d'analyser l'air. L'expérience qui a donné le plus grand résultat a été commencée à 24 degrés du thermomètre centigrade et finie à 25° ; l'air contenoit alors sur 100...3,91 d'acide carbonique. Deux autres expériences faites à-peu-près à la même température ont donné

un peu moins d'acide carbonique; mais dans ces trois expériences l'acide a représenté par son volume ce qui manquoit de gaz oxigène; de sorte que si l'on pouvoit donner assez de confiance aux résultats de ces dernières expériences, l'air n'éprouveroit pas la même altération au contact du sang que dans la respiration. J'ai fait d'autres épreuves sur le sang; mais la température étant moins élevée, l'effet a été trop foible, pour qu'on pût en tirer quelque conséquence.

I V.

Sur le mélange réciproque des gaz.

On s'est beaucoup occupé dans ces derniers tems de l'action que les gaz, de différente nature, exercent les uns sur les autres : on connoît l'opinion du célèbre M. Dalton, qui pense que lorsqu'on mêle deux fluides élastiques, ils se distribuent uniformément entre eux, parce que les particules d'un gaz n'ont aucune action élastique ou répulsive sur celles de l'autre, et que la pression exercée sur une molécule donnée de l'un de ces fluides, provient uniquement de l'action répulsive des molécules de la même espèce.

Cette opinion paradoxale, mais que l'auteur a rendue spécieuse, a été combattue par plusieurs physiciens : mon intention ici n'est pas de la discuter ; mais de présenter quelques observations que j'ai faites sur le mélange des gaz de différente nature que l'on met en contact dans une petite surface ; en évitant avec tout le soin possible l'agitation et les changemens de température qui pourroient faciliter et accélérer leur mélange. Les expériences ont été exécutées dans une cave, dont la température est constamment de 11° (therm. cent.).

Selon Dalton, le tems nécessaire pour produire un mélange complet des gaz de nature différente, s'étend depuis une minute jusqu'à un jour et au-delà, selon la quantité des gaz et la liberté de la communication (1) : il n'a apperçu dans ses expériences aucune différence qui dépendît de la nature des gaz qu'il soumettoit à l'expérience (2).

On n'a pas cherché à employer dans les expériences qu'on va décrire des gaz d'une

---

(1) New Syst. of chem. philos., pag. 151.

(2) Mem. of Manchester, tom. V, pag. 262.

pureté constatée ; mais on s'est borné à porter de la précision dans la quantité proportionnelle des gaz qui se trouvoient après un certain tems dans le vase supérieur et dans l'inférieur, indépendamment de l'air atmosphérique dont le tube intermédiaire étoit toujours rempli au commencement de l'expérience, et de la différence de capacité des deux ballons.

L'appareil dont on s'est servi étoit composé de deux ballons n°. 1, n°. 2, armés chacun d'un robinet qui par le moyen d'une vis recevoit un tube de communication. La capacité du n°. 1 étoit de 26,07 centimètres cubes, et celle du n°. 2 de 27,75 centimètres cubes. Le tube de communication avoit 5 millimètres de diamètre, et 26,5 centimètres de longueur.

On a rempli le ballon n°. 2 d'acide carbonique au moyen d'un entonnoir exactement adapté à son extrémité, et qui en étoit lui-même rempli; on l'a laissé longtems prendre la température ; on a ensuite fermé le robinet du ballon en l'échauffant le moins possible, et après avoir ramené le gaz contenu dans l'entonnoir au niveau de l'eau. On a de même rempli le ballon n°. 1 de gaz hydrogène. On a adapté ces ballons aux deux extrémités

du tube de communication qui avoit lui-même passé plusieurs heures dans la cave pour en prendre la température. On a posé l'appareil dans une situation verticale en plaçant le n°. 1 en haut, et le n°. 2 en bas. Après un tems suffisant pour qu'il prît exactement la température de la cave dans laquelle toutes les opérations dont on vient de parler ont été faites, les robinets ont été ouverts et on les a refermés au bout de quatre jours. On a fait alors l'analyse du gaz des deux ballons, et l'on a trouvé 42,51 d'acide carbonique dans le n°. 1, et 43,00 dans le n°. 2.

Les expériences suivantes ont toutes été faites de la même manière, je n'en donnerai que les résultats.

Ballon n°. 1 rempli d'hydrogène.
Ballon n°. 2 rempli d'acide carbonique.

Après un repos de 48 heures l'analyse a donné dans le

N°. 1, 41,73 acide carbonique.
N°. 2, 43,26 acide carbonique.

Ballon n°. 1 rempli d'hydrogène.
Ballon n°. 2 rempli d'air atmosphérique.

Après 48 heures, l'analyse a donné dans le

N°. 1, 47,24 hydrogène.
N°. 2, 47,62 hydrogène.

Ballon n°. 1, rempli d'hydrogène.
Ballon n°. 2, rempli d'acide carbonique.

Après 24 heures, l'analyse a donné dans le

N°. 1, 43 acide carbonique.
N°. 2, 46 acide carbonique.

Ballon n°. 1, rempli d'air atmosphérique.
Ballon n°. 2, rempli d'acide carbonique.

Après 24 heures, l'analyse a donné dans le

N°. 1, 28 acide carbonique.
N°. 2, 56 acide carbonique.

Ballon n°. 1, rempli d'air atmosphérique.
Ballon n°. 2, rempli d'acide carbonique.

Après 24 heures, l'analyse a donné dans le

N°. 1, 27,2 acide carbonique.
N°. 2, 59,8 acide carbonique.

Ballon n°. 1, rempli d'azote.
Ballon n°. 2, rempli d'oxigène.

Après 24 heures, l'analyse a donné dans le

N°. 1, 60 d'oxigène.
N°. 2, 39, 33 d'oxigène.

Ballon n°. 1, rempli d'hydrogène.
Ballon n°. 2, rempli d'oxigène.

Après 24 heures, l'analyse a donné dans le

N°. 1, 50 oxigène.
N°. 2. 50 oxigène.

Ballon n°. 1, rempli d'hydrogène.
Ballon n°. 2, rempli d'azote.

Après 24 heures, l'analyse a donné dans le

N°. 1, 46 hydrogène.
N°. 2, 45 hydrogène.

Ballon n°. 1, rempli d'azote.
Ballon n°. 2, rempli d'acide carbonique.

Après 24 heures, l'analyse a donné dans le

N°. 1, 22 acide carbonique.
N°. 2, 60 acide carbonique.

Ballon n°. 1, rempli d'azote.
Ballon n°. 2, rempli d'acide carbonique.

Après 48 heures, l'analyse a donné dans le

N°. 1, 35 acide carbonique.
N°. 2, 61 acide carbonique.

Ballon n°. 1, rempli d'oxigène.
Ballon n°. 2, rempli d'acide carbonique.

Après 24 heures, l'analyse a donné dans le

N°. 1, 24 acide carbonique.
N°. 2, 60 acide carbonique.

Ballon n°. 1, rempli d'air atmosphérique.
Ballon n°. 2, rempli d'acide carbonique.

Au bout de 17 jours, l'analyse a donné dans le

N°. 1, 42 acide carbonique.
N°. 2, 50 acide carbonique.

On voit que dans ces expériences le mélange des gaz de différente nature a été quelquefois très-lent; et qu'il a eu lieu beaucoup plus promptement et beaucoup plus exactement entre le gaz hydrogène et les autres gaz, qu'entre tous les autres gaz simples entre eux ou avec l'acide carbonique, quoiqu'on l'ait toujours placé à la partie supérieure, et malgré

la différence beaucoup plus grande de pesanteur spécifique qui existe entre les autres gaz et lui.

V.

Sur les rapports de quantité dans les élémens des combinaisons.

M. Dalton a présenté sur les proportions des élémens qui forment les combinaisons, une opinion très-ingénieuse que l'on trouve exposée avec beaucoup de détails et beaucoup de clarté dans le Système de chimie de Thomson.

Le célèbre Vollaston a fait connoître plusieurs faits qui sont favorables à l'hypothèse de Dalton, quoique, selon lui, elle ne paroisse pas suffire pour rendre raison de toutes les proportions que l'on observe dans les combinaisons.

Je me suis permis, dans l'Introduction du Système de chimie de Thomson, quelques réflexions générales sur l'opinion de Dalton, et les expériences de Vollaston m'ont engagé à en faire depuis lors quelques-unes que je vais rapporter (1).

(1) Il s'est glissé dans le précis que j'ai donné du

Que l'on mette, dit Vollaston, deux grains de sur-carbonate récemment préparé dans un papier, qu'on le passe dans un tube rempli de mercure, qu'on en dégage le gaz par l'acide muriatique, il occupera un espace pareil à celui du gaz dégagé de quatre grains du même sel réduit en sous-carbonate, en l'exposant peu de tems à une chaleur rouge.

Les expériences suivantes ont été faites avec le même carbonate de potasse qui ne changeoit pas le papier teint avec le curcuma, et qui a été conservé dans un flacon clos, jusqu'à ce qu'il ait été employé, en sorte qu'il a été uniforme dans les différentes expériences : on a également mis dans les opérations autant d'uniformité qu'il a été possible.

1. 5 grammes de carbonate de potasse ont été dissous à froid et placés dans une fiole sur laquelle on a fixé un tube terminé en entonnoir, on y a fait passer successivement un excès d'acide sulfurique ; il s'en est dégagé

Mémoire de Wollaston une erreur qu'il est facile d'appercevoir : *Trad. du Système de chim.*, *Introd.*, *pag.* 22, *lig.* 7, il occupera le double de l'espace ; *lis.* il occupera un espace égal à celui.

par l'action de l'acide 1gr.,895 d'acide carbonique.

2. 10 grammes poussés au feu dans un creuset de platine jusqu'à la fusion complète, se sont réduits à 6gr.,578, dont il s'est dégagé par l'action de l'acide 1,900 d'acide carbonique.... Une seconde expérience à donné un résultat qui différoit à peine du précédent.

3. Un sous-carbonate formé par la combustion du tartrate acidule de potasse soumis à l'épreuve, a paru ne perdre que de l'eau par l'action du feu, et avoir exactement la même proportion d'acide carbonique que le carbonate que l'on a poussé au feu jusqu'à la fusion.

4. 10 grammes de carbonate ont été tenus pendant plus d'une heure à une chaleur inférieure à celle qui auroit fait rougir le creuset de platine : leur poids s'est trouvé de 6gr.,725, et il s'est dégagé par l'action de l'acide 1gr.,975.

5. On a fait évaporer le dernier résidu de la cristallisation du carbonate de potasse que l'on avoit formé en distillant du carbonate d'ammoniaque sur une dissolution de carbonate ordinaire ; il ne s'est plus séparé de carbonate de potasse, mais il s'est cristallisé un sel uniforme qui attiroit l'humidité de l'air;

on a traité ce sel avec l'alcool qui n'en a rien dissous. On a pris deux parties égales de ce sel : on en a poussé une au feu ; elle s'est réduite à 6gr.,460 de sous-carbonate qui a donné avec l'acide sulfurique 1gr.,743 d'acide carbonique ; l'autre partie traitée immédiatement avec l'acide sulfurique a donné 2gr.,716. En sorte que la différence de ces deux quantités a été chassée par l'action de la chaleur.

6. 10 grammes de carbonate ont été dissous dans une quantité assez considérable d'eau, et distillés dans une cornue avec une ébullition qu'on a continuée longtems après qu'il ne s'est plus dégagé d'acide carbonique ; alors la dissolution a été soumise à l'action de l'acide sulfurique qui en a dégagé 2,552 d'acide carbonique ; l'ébullition n'en avoit donc séparé que 1gr.,238.

Les expériences 1, 2, 3 font voir que lorsque le carbonate de potasse subit une action assez forte du feu, il passe à une combinaison sous-double d'acide carbonique ; mais l'expérience 4 fait voir que si la chaleur à laquelle on le soumet est éloignée de celle qui le fait entrer en fusion, tout le tems nécessaire pour qu'il se mette en équilibre de combinaison, il retient une proportion d'acide carbonique un

peu supérieure à la sous-double. L'expérience 6 fait voir que la chaleur de l'ébullition ne peut chasser qu'une partie de l'acide carbonique qui constitue le carbonate, d'où il est naturel de conclure que la première moitié de l'acide carbonique n'est pas retenue uniformément par l'affinité dans le carbonate, mais qu'elle est retenue d'autant plus que sa quantité diminue.

L'expérience 5 confirme que l'acide carbonique peut former des combinaisons intermédiaires entre le carbonate et le sous-carbonate, combinaisons qui ont aussi la propriété de cristalliser.

Des expériences analogues ont été faites avec le carbonate de soude qui n'altéroit pas le papier teint avec le curcuma. On a pris les mêmes soins que pour le carbonate de potasse.

1. 5 grammes de ce carbonate ont donné avec l'acide 2gr.,274 d'acide carbonique.

2. 10 grammes du même carbonate poussés au feu dans un creuset de platine jusqu'à complète liquéfaction, se sont réduits à 5gr.,902, et il s'en est dégagé par l'action de l'acide 2gr.,325.

Dans une seconde expérience 10 grammes

traités de la même manière ont donné 2gr.,310 d'acide carbonique.

3. 10 grammes ont été mis dans une cornue avec une quantité considérable d'eau, et l'on a prolongé la distillation longtems après qu'il ne s'en est plus dégagé d'acide carbonique : l'acide sulfurique a chassé de la combinaison qui restoit 3,005 d'acide carbonique.

4. 10 grammes de sous-carbonate ordinaire dans l'état de cristaux un peu effleuris, ont donné par l'acide sulfurique 1,410 d'acide carbonique; pareille quantité s'est réduite par l'action du feu à 3,645 et a donné 1gr.,380 d'acide carbonique. Cette expérience indiquoit qu'il ne s'étoit pas fait de perte d'acide carbonique au feu ; une seconde expérience l'a confirmé.

Les expériences précédentes font voir que la soude est soumise, dans sa combinaison avec l'acide carbonique, aux mêmes conditions que la potasse. Cependant l'acide y est retenu plus fortement, et c'est avec plus de peine que le carbonate est ramené à la proportion sous-double d'acide carbonique.

L'expérience 3 prouve qu'il peut exister des combinaisons intermédiaires. L'analyse que M. Klaproth a donnée d'un *natrum* apporté

d'Afrique , dans lequel le rapport de l'acide carbonique à la soude étoit 38 : 37 , prouve que de pareilles combinaisons existent dans la nature (1).

Il paroît que la chaux et la barite ont la même disposition ; mais les carbonates de ces bases alcalines ont trop peu de stabilité pour exister dans la nature, et toutes les combinaisons que l'on trouve naturellement , paroissent être formées d'une proportion sous-double de celle qui leur donneroit un état neutre.

Pour le prouver , j'ai comparé la capacité de saturation de la potasse et de la chaux , en me servant des proportions des sulfates de potasse et de chaux. 100 parties de potasse exigent pour leur neutralisation d'après mes expériences , 77,41 d'acide sulfurique , et en adoptant les

---

(1) J'avois conjecturé que des masses d'une dureté pierreuse dont étoit construit un petit fort , situé près des lacs de natron , étoient dues à cette espèce de carbonate ; mais l'analyse que j'ai faite d'un échantillon de ces masses , m'a fait voir qu'elles ne sont qu'une concrétion d'un mélange de silice , de sulfate et de muriate de soude , et qu'elles ne contiennent qu'une petite proportion de sous-carbonate de soude et de sous-carbonate de chaux.

résultats de Berthier pour le sulfate de chaux, 100 parties de chaux neutralisent 135,29 du même acide.

Mais 100 parties de potasse sont combinées dans le sous-carbonate avec 40,60 (1) d'acide, 100 parties de chaux doivent donc être combinées dans le sous-carbonate avec 77,41 d'acide carbonique, et les expériences de MM. Thenard et Biot donnent pour 100 parties de chaux 76,78 d'acide carbonique.

On voit par cet accord que la combinaison d'acide carbonique qui forme la chaux carbonatée, est un sous-carbonate en rapport exact avec les sous-carbonates de potasse qui sont combinés avec la proportion sous-double de celle qui forme le carbonate neutre; d'où l'on doit conclure qu'il faudroit une proportion double d'acide carbonique pour former un carbonate calcaire neutre.

On confirme ce résultat en comparant la chaux carbonatée avec le carbonate de soude.

C'est d'après des expériences très-précises de M. Bérard que j'établis les proportions du

(1) Les proportions d'acide carbonique admises, jusqu'à présent, dans le carbonate de potasse sont trop fortes, ainsi que le fera connoître M. Bérard.

sulfate de soude. Elles sont très-voisines de celles qu'à données Kirwan.

100 de soude neutralisent 118,96 acide sulfurique.
100 de soude neutralisent 132,43 acide carbonique (1).
100 de chaux neutralisent 135,29 acide sulfurique.

d'où l'on doit conclure que

100 de chaux neutralisent 150,60 acide carbonique,

et la moitié de cette dernière quantité donne à très-peu-près la quantité d'acide carbonique que l'on trouve combinée naturellement avec la chaux.

En suivant le même procédé, on trouve que la barite carbonatée est également un sous-carbonate qui correspond au sous-carbonate de chaux, et par conséquent à celui de potasse. Car puisque

100 de chaux sont combinés dans le sous-carbonate avec	76,78 acide carbonique;
que 100 de chaux neutralisent	135,29 d'acide sulfurique;
que 100 de barite neutralisent	47,70 d'acide sulfurique;

il résulte que

100 de barite se combinent avec	27,07 acide carbonique;

(1) Rose, Ann. de chim., tom. 65, pag. 318.

pour former un sous-carbonate correspondant au sous-carbonate de chaux naturel, et d'après l'analyse donnée dans l'ouvrage de Thomson, 100 parties de barite sont combinées avec 28,20 d'acide carbonique dans la barite carbonatée.

On doit également conclure de là qu'une proportion double d'acide carbonique mettroit la barite carbonatée en rapport avec les carbonates alcalins neutres.

Si l'acide carbonique jouit d'une plus grande disposition à former des combinaisons dans des proportions multiples, si l'acide oxalique n'en peut former que dans ces proportions, comme l'indiquent les expériences de Thomson et de Wollaston; il y a d'autres acides qui ne montrent pas la même disposition; ainsi l'acide sulfurique forme avec la potasse un sulfate acidule dont l'excès d'acide est très-variable. Thomson dit qu'il a trouvé que *la proportion de l'acide varioit considérablement dans différens états de ce sel* (1).

J'avais observé (2) qu'en faisant cristalliser successivement le sulfate acidule de potasse, et en séparant les cristallisations, chacune d'elles

(1) Système de chim., tom. IV.
(2) Statiq. chim., tom. 1, pag. 156.

donnoit un sulfate acidule dans lequel l'excès d'acide diminuoit progressivement, jusqu'à ce qu'enfin le sulfate cristallisât dans l'état neutre.

J'ai répété cette expérience en desséchant le sel obtenu dans chaque cristallisation à une chaleur de 40 degrés, en précipitant une même quantité de chaque sel par le muriate de barite, en donnant la même dessication au sulfate de barite produit, et en observant scrupuleusement les mêmes précautions pour chaque opération.

6 grammes du premier sulfate acidule ont donné de sulfate de barite poussé au feu de réverbère 10,003 ; ce qui prouve, en admettant 335 d'acide dans 1000 de sulfate de barite, que 100 de ce sulfate acidule contenoient d'acide sulfurique 55,83.

100 de sel obtenu par une troisième cristallisation ont donné 49,50 d'acide. Après deux nouvelles cristallisations, le sel étoit dans l'état neutre.

J'avois remarqué (1) que le sulfate acidule de soude donnoit des sulfates analogues, et que le sulfate de barite pouvoit également former un sel acidule, dont l'excès d'acide pouvoit

(1) Statiq. chim., tom. 1, pag. 156.

être diminué par l'alcool et enlevé par l'eau. Je pourrois rappeler ici les propriétés du sur-sulfâte de mercure.

Si le sous-carbonate de potasse a résisté aux moyens que j'ai employés, et si la plus forte action du feu n'a pu lui faire perdre l'acide carbonique; il peut cependant, par un concours de circonstances, être amené à une moindre proportion d'acide carbonique.

Je m'étois assuré que le sous-carbonate poussé au feu de forge ne se dissolvoit pas dans l'alcool qui changeoit à peine le papier teint avec le curcuma, après avoir été agité avec ce sol. Mais l'alcool traité de même avec la potasse d'Amérique, connue sous le nom de potasse en pierre, a donné de forts indices d'alcalinité, soit avec le papier teint, soit par la saveur; cependant on ne peut pas soupçonner qu'on eût mêlé de la chaux à cette potasse, car elle ne contenoit pas sensiblement de carbonate de chaux.

J'ai pensé que l'action du charbon pouvoit décomposer une partie de l'acide du sous-carbonate; j'ai, en conséquence, mêlé du charbon en poudre avec un sous-carbonate, et j'ai poussé le mélange au feu de forge; mais le sous-carbonate n'a pas changé de proportions. Peut-être y

auroit-il eu décomposition, si l'opération avoit été faite à l'air libre.

Quoi qu'il en soit, voilà une combinaison qui se trouve avec une proportion inférieure d'acide carbonique à celle qui constitue le sous-carbonate.

Mais comme dans l'incinération ordinaire le sous-carbonate de potasse a des proportions constantes, on peut, par la quantité de l'acide carbonique qui s'en dégage au moyen d'un acide, déterminer avec précision celle du sous-carbonate qui se trouve dans des cendres quelconques.

On peut déduire des faits que je viens d'exposer, qu'il y a des substances qui sont disposées à former, avec d'autres, *des combinaisons en rapports simples ou multiples*, en sorte qu'elles passent facilement de la proportion simple à la multiple de la première; que dans ces proportions une combinaison est plus stable, que néanmoins il peut se former des combinaisons intermédiaires dans l'état liquide ou dans l'état solide; car les observations que Gay-Lussac vient de consigner dans ce volume, paroissent prouver que ces combinaisons intermédiaires n'ont pas lieu pour les substances gazeuses simples qui sont assujéties dans leur

combinaison mutuelle à une progression multiple qui a des rapports au volume primitif et à celui qu'elles occupent après la combinaison; mais si l'on considère l'immensité des combinaisons déterminées ou apperçues par la chimie, il paroît qu'un très-grand nombre ou n'est point assujéti à cette loi, ou l'est d'une manière qui échappe à notre vue.

Je trouve dans cette influence des proportions multiples, l'explication de la plus forte action réciproque que la considération des phénomènes chimiques, m'avoit fait admettre (1) dans certaines proportions des élémens d'une combinaison, et qui étoit la cause déterminante de la formation des combinaisons fixes.

Mais les observations nouvelles me paroissent confirmer ce que j'ai avancé sur l'influence des proportions dans l'action chimique; car la même quantité de potasse exerce une action beaucoup moins puissante sur la moitié de l'acide carbonique qui complète le carbonate, que sur celle qui est retenue dans le sous-carbonate; c'est-à-dire, lorsque la potasse se trouve en proportion double : la première moitié même exige une action croissante pour

(1) Stat. chim., tom. 1, *des Limites de la combinaison.*

être dégagée, et la portion d'acide sulfurique qui constitue le sulfate acidule, tient beaucoup moins à sa combinaison que celle qui forme le sulfate.

V I.

Sur l'azote retiré du charbon par l'action de la chaleur.

On a vu dans mon Mémoire sur les gaz inflammables composés, que j'avois obtenu dans toutes les opérations une certaine proportion d'azote qui ne paroissoit pas devoir être attribuée à un mélange d'air atmosphérique étranger; quoique j'aie adopté cette supposition dans les calculs des parties constituantes de ces gaz, parce qu'elle étoit de peu de conséquence pour l'objet que je m'étois proposé, et parce que d'ailleurs une grande précision seroit sans objet, puisque la plus petite circonstance peut faire varier ces gaz. J'ai depuis lors cherché à dissiper les doutes qui restoient sur l'origine de cet azote, et j'ai voulu m'assurer si on ne pouvoit point l'attribuer à la perméabilité des cornues de porcelaine dont je m'étois servi.

On a distillé du charbon en poudre dans

une cornue de verre lutée, à laquelle étoit adapté un tube à gaz. Au milieu de l'expérience, c'est-à-dire, lorsque la cornue étoit entièrement rouge, on a recueilli du gaz d'abord sur l'eau bouillie, comme on avoit fait dans les expériences de mon Mémoire, et sur du mercure sec. Vers la fin de l'expérience on a encore recueilli du gaz sur le mercure sec et sur l'eau bouillie. Toutes ces portions de gaz ont été lavées à l'eau de barite pour en séparer l'acide carbonique, et on en a fait l'analyse pour reconnoître la quantité d'azote.

On a trouvé dans

100 de gaz recueilli au commencement sur l'eau	5,73 d'azote.
100 de gaz recueilli au commencement sur le mercure	8,60 d'azote.
100 de gaz recueilli à la fin sur l'eau	7,71 d'azote.
100 de gaz recueilli à la fin sur le mercure	13,00 d'azote.

Ces quantités sont les moyennes de deux analyses.

On a répété cette expérience de la même manière et avec du même charbon. On a recueilli du gaz seulement à la fin de l'expérience sur l'eau bouillie et le mercure sec.

On a trouvé dans

100 de gaz recueilli sur l'eau	10,15 d'azote.
100 de gaz recueilli sur le mercure	13,60 d'azote.

Les deux premières portions de la première expérience ont donné une foible absorption avec le gaz nitreux. Les deux secondes n'en ont pas donné, de même que le gaz de la dernière opération.

On doit conclure de ces expériences, que le gaz azote que contiennent les gaz inflammables que l'on obtient en soumettant le charbon à l'action du feu, provient du charbon même, et n'est point dû à un mélange d'air atmosphérique, excepté la partie qui peut être indiquée par l'absorption du gaz nitreux.

Le gaz recueilli sur l'eau, qui venoit de subir l'ébullition, a donné moins d'azote que celui qui l'avoit été sur le mercure : il est naturel d'attribuer cette différence à l'absorption d'une portion de l'azote par l'eau, ce qui paroît indiquer que l'azote ne se trouve que mêlé avec le gaz inflammable, sans y entrer comme partie constituante.

ADDITION

Au Mémoire inséré dans le premier volume, sur l'air contenu dans la vessie natatoire des poissons.

PAR M. BIOT.

EN rendant compte des expériences que j'avois faites à Yviza et à Formentera dans mon premier voyage, j'avois annoncé l'intention où j'étois de les répéter encore avec plus de soin lors de mon retour dans ces îles. J'ai été, à cet égard, plus heureux que je ne l'espérois; car le Ministre de l'intérieur a bien voulu adjoindre à la Commission de la méridienne, M. Laroche, naturaliste très-zélé et très-instruit, qui, parmi beaucoup d'autres observations qui lui sont propres, a revu les faits que j'avois pu appercevoir; de sorte qu'il me devient aujourd'hui facile, d'après son travail, d'indiquer les modifications qu'il faut y faire,

ou d'annoncer plus positivement ceux qui ont reçu de lui leur confirmation.

M. Laroche a observé, comme moi, que la bouche des poissons retirés d'une profondeur plus grande que 30 ou 40 mètres se trouve très-souvent gonflée et remplie par un corps arrondi élastique, rempli de gaz et que j'avois cru être la vessie natatoire. Il s'est assuré que c'est l'estomac même de l'animal retourné sur lui-même, par l'extrême dilatation de l'air contenu dans la vessie natatoire. Cela n'arrive qu'aux poissons qui sont munis de ces organes, et qui n'ont pas un canal excréteur assez large pour permettre que la libre sortie de l'air se fasse aussi vîte que sa dilatation. Alors la vessie se rompt, l'air se répand dans l'estomac et le retourne comme nous venons de le dire. Quelquefois encore, si l'animal vient d'une très-grande profondeur, il se fait une ouverture dans la région de l'anus et le gaz dilaté s'échappe.

Du reste, M. Laroche a confirmé tous les autres résultats que j'avois annoncés. Il a trouvé, comme moi, que les vessies natatoires des poissons retirés des eaux profondes, contiennent, en général, beaucoup plus d'oxigène que celles des poissons qui vivent près de la

surface. La moyenne de tous les résultats fournis par les poissons pris à une profondeur plus grande que 50 mètres a été de 0,70 d'oxigène, et celles de tous les poissons pris à moins de 50 mètres a été de 0,29. En comparant seulement les individus des mêmes espèces, pris à des profondeurs diverses, les moyennes précédentes ont été 0,63 et 0,295, la petite différence entre ces moyennes et les précédentes, vient de ce qu'il y a des poissons qui ne viennent jamais près de la surface et qui donnent beaucoup d'oxigène.

M. Laroche a trouvé, comme moi, que l'eau de mer retirée des grandes profondeurs au moyen d'un appareil exact, ne contient pas un air plus pur que celle de la surface, peut-être l'est-il un peu moins. M. Laroche a trouvé dans cet air 0,265 d'oxigène, j'avois trouvé 0,29. Ces expériences ont été également faites sous le mercure.

Nous avons descendu, M. Laroche et moi, des mélanges de gaz à de très-grandes profondeur, pour voir s'ils pourroient se combiner. Nous avons choisi l'oxigène et l'azote dans les proportions qui forment l'acide nitrique; l'hydrogène et l'oxigène dans la proportion qui fait l'eau; l'hydrogène et l'azote dans la

proportion qui fait l'ammoniaque. Dans le premier des tubes qui contenoient ces gaz, on avoit mis un peu d'alcali, dans le dernier un peu d'acide nitrique. Les tubes reposoient sur du mercure. Ces mélanges furent descendus à une profondeur de 250 mètres, où ils supportoient une pression de 24 atmosphères; ils ne se combinèrent point, et n'offrirent aucun signe d'altération. Dans une autre expérience faite ensuite, par M. Laroche seul, ils furent descendus à la profondeur de 330 mètres où ils supportèrent une pression de 31 atmosphères; ils ne se combinèrent pas davantage.

Voici maintenant la synonimie des noms latins et des noms vulgaires que j'avois rapportés dans mon Mémoire, je la dois encore au travail de M. Laroche.

Noms vulgaires.		
Lissa.	Mugil Cephalus.	(Var? *Linn.*)
Mugel.	Mugil Cephalus.	(*Linn.*)
Murena.	Muræmophis Helena.	(*Lacép.*)
Esparrai.	Sparus annularis.	(*Linn.*)
Sargos.	Sparus Sargus.	(*Linn.*)
Vacca.	Holocentrus marinus.	(*Lacép.*)
Tordo.	Labrus Turdus.	(*Linn.*)
Oblada.	Sparus Melanurus.	(*Linn.*)
Gribia.	Labrus Turdus.	Var? (*Linn.*)
Escorbai.	Sciæna nigra.	(*Bloch.*)

Noms vulgaires.		
Dentol.	Sparus Dentex.	(*Linn.*)
Espeton.	Sphyræna spet.	(*Lacép.*)
Pagrée.	Sparus argenteus.	(*Bloch.*) Var?
Pagel.	Sparus erythrinus.	(*Linn.*)
Mero.	Holocentrus gigas.	(*Bloch.*)
Pescada.	Gadus merluccius.	(*Linn.*)
Oriola.	Trygla lyra.	(*Linn.*)

NOTE

Sur la combinaison des matières végétales et animales avec les acides.

PAR M. THENARD.

J'AI lu à l'Institut, le 15 février 1808, un Mémoire qui avoit pour objet de prouver que toutes les matières végétales et animales devoient se combiner avec tous les acides, excepté avec ceux dont l'action est trop peu énergique (1). A la vérité, je n'ai indiqué que cinq matières végétales et cinq matières animales susceptibles de cette combinaison; mais j'ai fait voir que si je n'avois point encore pu opérer la combinaison des autres avec les acides, c'est que

(1) Un extrait de ce Mémoire a été imprimé en avril 1808, dans le n°. 7 du Nouveau Bulletin des sciences de la Société philomatique; et le Mémoire tout entier est imprimé dans ce volume, pag. 23 et suiv.

je ne les avois pas placées dans les circonstances convenables (1); de là, j'ai tiré plusieurs conséquences; entre autres, 1°. que dans l'explication des phénomènes que nous offre le traitement des matières végétales et animales par les acides, il falloit sur-tout tenir compte de leur tendance à se combiner avec ces acides; 2°. que l'amer pouvoit bien n'être qu'une combinaison d'une matière animale et d'acide nitrique; 3°. etc., etc. (2).

Des recherches d'une autre nature m'ont forcé de suspendre ce travail; et j'ai vu avec plaisir que M. Chevreul s'en occupoit avec succès. En effet, il vient de démontrer dans un Mémoire très-intéressant, lu à l'Institut, le 17 avril 1809, ce que j'avois regardé comme très-probable; savoir que l'amer n'est qu'une combinaison d'acide nitrique et d'une matière animale inconnue. Cette combinaison, d'après les expériences de M. Chevreul, est même si intime qu'on ne peut point en séparer l'acide par la potasse, ainsi que je l'ai fait voir pour d'autres composés de ce genre, et qu'on ne

(1) Voyez Bulletin de la Société philomatique, avril 1808, n°. 7, pag. 124.

(2) Voyez *idem*.

peut y démontrer la présence de l'acide nitrique qu'en la distillant : alors on en retire beaucoup de gaz, parmi lesquels on trouve du gaz nitreux. M. Chevreul nous apprend encore que cette combinaison n'est point toujours formée de la même quantité d'acide et de matière inconnue ; et que selon qu'elle en contient plus ou moins, elle jouit de propriétés variables.

Outre cette combinaison de matière animale et d'acide nitrique, observée depuis la lecture et l'impression de mon Mémoire, M. Chenevix en a aussi observé une autre ; c'est celle de l'éther pyro-acétique retiré des acétates métalliques par la distillation avec l'acide muriatique. Celle-ci est aussi forte que la précédente, et que plusieurs autres que j'ai fait connoître soit dans le 1er. volume d'Arcueil, soit, etc. On ne peut en séparer l'acide par les alcalis.

Moi-même, avec M. Roard, j'ai vu qu'en traitant par l'eau bouillante les laines alunées, on formoit, au moyen de l'acide muriatique oxigéné dans la liqueur rapprochée, un précipité composé de cet acide et de matière animale : c'est encore ce qui a lieu lorsqu'on traite par le même acide l'eau qu'on a tenue en ébullition avec de la soie non décreusée.

Enfin, il est extrêmement probable que les tannins artificiels de Hatchett, et le charbon traité à la manière de Proust par l'acide nitrique, ne sont que des combinaisons d'acide et de matière végétale. C'est aussi ce que pense M. Chevreul, et ce qu'il lui sera facile de démontrer.

On voit donc dans toutes ces circonstances, l'influence des acides sur les matières végétales et animales, et leur tendance à se combiner avec elles, soit directement, soit en les décomposant. J'ai cru devoir tenir note ici de ces nouveaux exemples, ou de ces nouvelles applications, pour appuyer de plus en plus le principe général que j'ai établi.

Fin du Tome second.

TABLE
DES MATIÈRES.

Pages.

Pages.

Fin de la Table des matières.



